

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Partición de energía en procesos unimoleculares, procesos  
primarios y partición de energía en la fotólisis de varios  
diazoalcanos y diazirinas alifáticas, construcción de un láser  
químico**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Juan Manuel Pérez Martínez**

DIRECTOR:

**Juan Manuel Figuera Acebal**

**Madrid, 2015**



5310318831

PER

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

---

x-53-315848-5

## **PARTICION DE ENERGIA EN PROCESOS UNIMOLECULARES**

Procesos primarios y partición de energía en la fotólisis de varios diazoalcanos y diazirinas alifáticas.

Construcción de un laser químico.

**M E M O R I A**

que presenta.

**JUAN MANUEL PEREZ MARTINEZ**

para aspirar al

**GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID  
Facultad de Ciencias Químicas  
**BIBLIOTECA**  
Nº Registro ...2.3.6.5.8.....

Instituto de Química Física "Rocasolano", C. S. I. C.

Madrid, Diciembre de 1975

**A Angela**

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Radisótopos del Instituto de Química Física "Rocasolano", bajo la dirección del Dr. Juan M. Figueroa a quien expreso mi más sincero agradecimiento.

Quiero, además, hacer constar mi gratitud:

a los Drs. R. Gancedo, V. Menéndez y A.U. Acuña, de este Instituto, por su continua ayuda que permitió perfilar muchas de las ideas contenidas en este trabajo.

al Dr. F.G. Tablas, del Departamento de Química de la U.A.M., por su valiosa cooperación en la construcción del sistema de laser químico.

a la Lda. A. Tobar por su colaboración en algunos de los cálculos.

al Prof. Dr. J.M. Gamboa, Jefe del Departamento de Radisótopos, por las facilidades que me han sido dadas en él.

a todos aquellos que a través de seminarios y discusiones privadas han criticado algunas de las ideas contenidas en este trabajo.

al personal de los Talleres de este Instituto por la colaboración prestada.

al Ministerio de Educación y Ciencia por la ayuda económica proporcionada a través de una Beca del P.F.P.I., durante los años 1973 a 1975.

## I N D I C E

	<u>Pág.</u>
I. INTRODUCCION .....	1
II. PROCESOS FOTOQUIMICOS PRIMARIOS .....	8
2.1. <u>Espectros de absorción y emisión electrónicos de los diazo y diazirinocompuestos</u> .....	8
2.1.1. Espectros de absorción electrónicos de diazocompuestos alifáticos .....	8
2.1.1.1. Espectro de absorción de diazo-n-butano .....	9
2.1.1.1.1. Espectros de absorción en fase gaseosa. Condiciones experimentales. Regiones visible y U.V..	9
2.1.1.1.2. Coeficiente de extinción molar del diazo-n-butano en fase gaseosa .....	11
2.1.2. Espectros de absorción electrónicos de diazirinas .....	13
2.1.3. Espectros de emisión electrónicos de diazocompuestos y diazirinas .....	15
2.2. <u>Cálculos O.M. de los estados excitados de los diazo y diazirino compuestos</u> .....	17
2.2.1. Cálculos O.M. de estados excitados de diazoalcanos .....	17

	<u>Pág.</u>
2.2.1.1. Descripción de los O.M. ....	17
2.2.1.2. Transiciones electrónicas ....	18
2.2.1.3. Análisis de poblaciones ....	20
2.2.1.4. Diagramas de correlación ....	23
2.2.2. Cálculos de O.M. de estados excita- dos de diazirinas .....	26
2.2.2.1. Descripción de los O.M. ....	26
2.2.2.2. Transiciones electrónicas ....	27
2.2.2.3. Análisis de poblaciones ....	29
2.2.2.4. Diagramas de correlación ....	32
2.3. <u>Discusión de los resultados</u> .....	37
III. PROCESOS FOTOQUIMICOS SECUNDARIOS .....	49
3.1. <u>Teoría RRKM de las reacciones unimoleculares</u>	49
3.1.1. Exposición breve de la teoría RRKM ..	49
3.1.2. Suposiciones básicas de la teoría RRKM .....	55
3.2. <u>Evaluación de las magnitudes suma y densi- dad de estados cuánticos moleculares</u> .....	60
3.2.1. Separación de los grados de libertad vibracionales y rotacionales .....	61
3.2.2. Tratamiento clásico de las distribu- ciones de estados rotacionales .....	62

	<u>Pág.</u>
3.2.2.1. Rotaciones clásicas .....	62
3.2.2.2. Expresiones para $N(E^*)$ y $W(E_{vr}^+)$ ..	63
3.2.3. Cuenta directa de estados vibracionales .....	64
3.2.3.1. El método básico .....	65
3.2.3.2. Método del modelo de frecuencias agrupadas .....	66
3.2.3.3. Crítica del método de cuenta directa .....	66
3.2.4. Tratamiento clásico de los estados vibracionales y aproximaciones semiclásicas deducidas .....	67
3.2.4.1. Tratamiento clásico de las vibraciones armónicas .....	68
3.2.4.2. Aproximación semiclásica (Marcus-Rice) .....	70
3.2.4.3. Aproximación de Whitten-Rabinovitch	72
3.2.4.4. Aproximación de Whitten-Rabinovitch para los sistemas vibracional-rotacionales .....	74
3.3. <u>Aplicación numérica de la teoría RRKM</u> .....	76
3.3.1. Formulación de los parámetros de Arrhenius de una reacción a presiones elevadas .....	76
3.3.1.1. Expresión para la energía de activación, $E_\infty$ .....	76

	<u>Pág.</u>
3.3.1.2. Expresión para el factor de frecuencia, $A_{\infty}$ .....	77
3.3.1.3. Expresión para la constante de velocidad, $k_{\infty}$ .....	78
3.3.2. Determinación de un modelo para la reacción .....	78
3.3.2.1. Tratamiento de los grados de libertad rotacionales .....	79
3.3.2.2. Tratamiento empírico de la determinación del complejo activado ..	81
3.3.2.3. Sensibilidad de los cálculos RRKM a la naturaleza del modelo .....	82
3.3.3. Deducción de la expresión de la constante de velocidad promedio .....	84
3.3.4. Programa de cálculo .....	89
3.4. <u>Tratamiento RRKM de los procesos fotoquímicos secundarios en las fotólisis de diazoalcanos y diazirinas alifáticas</u> .....	94
3.4.1. Diazoetano .....	94
3.4.1.1. Constantes de velocidad experimentales para la descomposición unimolecular de etileno .....	94
3.4.1.2. Función de distribución de energías para las moléculas de etileno excitadas vibracionalmente ...	95



	<u>Pág.</u>
3.4.1.2.1. Elección de modelos .....	95
3.4.1.2.2. Cálculo de la energía crítica, $E_0$ .....	96
3.4.1.2.3. Determinación de $f(E)$ .....	96
3.4.1.3. Partición de la energía en la fo tólisis de diazoetano .....	97
3.4.2. Diazobutano .....	104
3.4.2.1. Constantes de velocidad experimen tales para la descomposición uni- molecular de buteno-1 .....	105
3.4.2.2. Función de distribución de ener- gías para las moléculas de bute- no-1 excitadas vibracionalmente .	107
3.4.2.2.1. Elección de modelos .....	107
3.4.2.2.2. Cálculo de la energía crítica, $E_0$ .....	108
3.4.2.2.3. Determinación de $f(E)$ .....	109
3.4.2.3. Constantes de velocidad experimen tales para la isomerización de me tilciclopropano .....	113
3.4.2.4. Función de distribución de ener- gías para las moléculas de metil ciclopropano excitadas vibracio- nalmente .....	114
3.4.2.5. Partición de la energía en la fo tólisis de diazo-n-butano .....	116

	<u>Pág.</u>
3.4.3. Metildiazirina .....	121
3.4.3.1. Constantes de velocidad experimentales para la descomposición unimolecular de etileno .....	121
3.4.3.2. Función de distribución de energías para las moléculas de etileno no excitadas vibracionalmente ...	122
3.4.3.3. Partición de la energía en la fotólisis de metildiazirina .....	123
3.4.4. 3,3'-dimetildiazirina .....	126
3.4.4.1. Constantes de velocidad experimentales para la descomposición unimolecular de propileno .....	126
3.4.4.2. Función de distribución de energías para las moléculas de propileno excitadas vibracionalmente .	129
3.4.4.2.1. Elección de modelos .....	129
3.4.4.2.2. Cálculo de la energía crítica, $E_0$ .....	129
3.4.4.2.3. Determinación de $f(E)$ .....	130
3.4.4.3. Partición de la energía en la fotólisis de 3,3'-dimetildiazirina.	131
3.4.5. 3-tercbutildiazirina .....	134
3.4.5.1. Constantes de velocidad experimentales para la descomposición unimolecular de 3,3'-dimetilciclopropano .....	135

	<u>Pág.</u>
3.4.5.2. Función de distribución de energías para las moléculas de 3,3'-dimetilciclopropano excitadas vibracionalmente .....	136
3.4.5.2.1. Elección de modelos .....	136
3.4.5.2.2. Cálculo de la energía crítica, $E_0$ .....	137
3.4.5.2.3. Determinación de $f(E)$ .....	137
3.4.5.3. Partición de la energía en la fotólisis de 3-tercbutildiazirina .	137
3.5. <u>Discusión de los resultados</u> .....	141
IV. <u>CONSTRUCCION DE UN SISTEMA LASER QUIMICO DE GAS</u> .	149
4.1. <u>Introducción</u> .....	149
4.2. <u>Descripción de un laser de gas</u> .....	154
4.3. <u>Modos transversales</u> .....	157
4.3.1. El modo unifase o $TEM_{00}$ .....	158
4.4. <u>Cavidad Óptica</u> .....	159
4.4.1. Configuraciones .....	161
4.5. <u>Construcción de un sistema laser químico de gas</u> .....	166
4.5.1. Cavidad Óptica .....	166
4.5.2. Sistema de iniciación .....	168

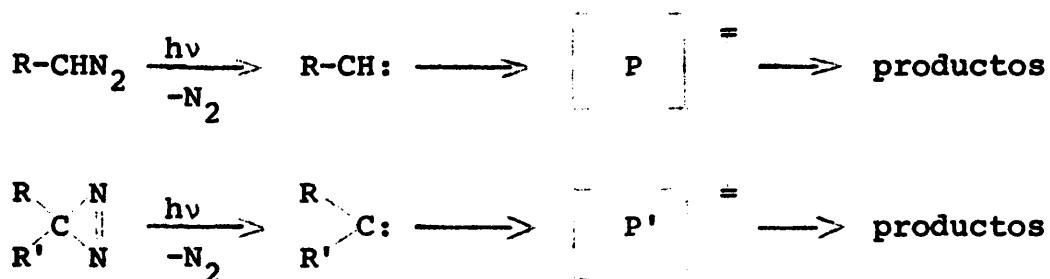
	<u>Pág.</u>
4.5.3. Sistema de detección del pulso .....	169
4.5.4. Sistema de alto vacío .....	172
4.6. <u>Funcionamiento del sistema laser: Prueba con</u>	
<u>CH<sub>3</sub>I</u> .....	173
4.6.1. Alineación .....	174
4.6.2. Purificación, preparación e introducción de los reactivos en el tubo de reacción .....	178
4.6.3. Detección y análisis espectral de la emisión laser .....	179
V. CONCLUSIONES .....	181
VI. APENDICES .....	183
<u>Frecuencias de colisión</u> .....	183
<u>Cálculo de la energía promedio absorbida</u> .....	184
<u>Función de partición de un sistema de rotores clásicos</u> .....	186
<u>Cálculo del momento reducido de inercia</u> .....	188
<u>Aproximación clásica al cálculo de la variación de la entropía rotacional</u> .....	190
VII. BIBLIOGRAFIA .....	192

## **I. INTRODUCCION**

## I. INTRODUCCION

La descomposición fotoquímica de los diazo-n-alcanos y diazirinas viene estudiándose desde hace unos pocos años, constituyendo el principal motivo de estos trabajos la generación de carbenos y su posterior estudio desde los puntos de vista físico (1) (2) (3) (4) y químico (5) (6) (7) (8) (9) (10).

Recientemente, ha quedado demostrado que este tipo de procesos puede aplicarse a la obtención de olefinas excitadas (11). El mecanismo de fotodescomposición se puede describir por las ecuaciones siguientes:



La absorción de la luz provoca la disociación del compuesto, con la eliminación de una molécula de nitrógeno y la formación de una especie denominada, genéricamente, carbeno. Estas especies sufren un proceso de inserción intramolecular del átomo de carbono divalente en un enlace de carbono-hidrógeno (12), con la excepción del primer término de la serie, el metileno, dando lugar a olefinas o ciclopropanos, dependiendo de que la posición relativa del enlace C-H, con respecto al carbono di-

valente, sea  $\beta$  o  $\gamma$ . Estos compuestos se forman con un exceso de energía, generalmente vibracional (especies "calientes"), y pueden reaccionar para dar diferentes productos.

El número de diazocompuestos diferentes fotolizados en fase gaseosa es escaso, debido fundamentalmente a su gran reactividad, que se acentúa al aumentar su peso molecular y a las dificultades encontradas en su síntesis. El único diazocompuesto para el que el mecanismo de su fotodescomposición se conoce con detalle es el diazometano. Los trabajos de Herzberg (1)(4) sobre la fotólisis de destello de diazometano, los cálculos "ab initio" (13)(14)(15), confirmados por experimentos E.S.R. (16)(17) y la reinterpretación de Herzberg de sus propios datos (4), permiten establecer que la fotólisis de diazometano produce metileno en su primer estado singlete,  $^1A_1$ , que puede sufrir un "cruce intersistemas", favorecido por las colisiones con las moléculas de los gases inertes, para pasar al estado fundamental, estado triplete,  $^3B_1$ .

El número de diazirinocompuestos diferentes fotolizados en fase gaseosa es, por el contrario, más numeroso, a pesar de ser compuestos cuya síntesis se haya logrado hace poco (18) (19). La fotodescomposición en fase gaseosa del primer término de la serie, la diazirina, se ha estudiado exhaustivamente. Los resultados obtenidos en la fotólisis de la diazirina en presencia de trans-buteno-2 indican que el metileno se produce en el estado singlete  $^1A_1$ . Así mismo, de la fotólisis en pre-

sencia de propano y n-butano se concluye, a partir de las velocidades relativas de inserción sobre los enlaces C-H primarios y secundarios en estos compuestos, que el metileno formado a partir de la diazirina muestra, prácticamente, la misma discriminación que el metileno formado en la fotólisis de la cetena. Por último, la fotólisis de la diazirina en presencia de un exceso de ciclopropano da lugar al producto de inserción esperado, el metilciclopropano, y a etileno, siendo el rendimiento del etileno constante e independiente de la relación diazirina/ciclopropano, en el rango 1:2 y 1:75. Esto sugiere la formación de algo de metileno que no puede insertarse en un enlace C-H pero que puede reaccionar con la diazirina para dar etileno.

Por otra parte, la participación de los alquilcarbenos en las fotólisis de los restantes diazo y diazirino compuestos no está dilucidada todavía. Los cálculos semiempíricos realizados, con los métodos INDO y MINDO/2, de la coordenada de reacción alquilcarbeno-olefina, estados singletes, muestran que la estructura del alquilcarbeno no corresponde a un razonable pozo sobre la superficie de potencial (20) (21) (22), por lo que, de acuerdo con estos cálculos, los alquilcarbenos no son verdaderos intermediarios en la reacción, produciéndose la olefina o el ciclopropeno correspondiente, directamente desde el diazo o diazirinocompuesto fotolizado.

Un intento teórico de explicación del mecanismo de la



fotólisis de estos compuestos es realizado, por vez primera, por Hoffmann (23). Sugiere que la excitación de diazometano y diazirina a su primer estado electrónico singlete conduce a un debilitamiento del enlace C-N, consistente con la producción de metileno y nitrógeno. Sin embargo, como él mismo subraya, la interpretación de los procesos fotoquímicos primarios en términos del carácter enlazante y antienlazante de los orbitales moleculares presenta serias dificultades. Uno de los objetivos de esta tesis es el estudio teórico del mecanismo primario de fotodescomposición de los diazo y diazirinocompuestos mediante la construcción de diagramas de correlación de los estados electrónicos. El estudio realizado ha consistido de los siguientes pasos:

- Estudio de los espectros de absorción y de emisión electrónicos.
- Cálculos semiempíricos de O.M. (método CNDO/s).
- Construcción de los diagramas de correlación de los estados electrónicos.

Otro de los objetivos de esta tesis es el de obtener un conocimiento de los procesos secundarios en las fotólisis de diazo y diazirinocompuestos y establecer, además, las dependencias existentes entre éstos y los procesos primarios. Se utiliza aquí una aproximación diferente: el estudio de la partición de la energía entre los productos de fotólisis para una serie de compuestos en orden a establecer la conexión entre la

estructura y la partición de la energía.

El estudio de la descomposición de las especies excitadas vibracionalmente ("calientes") es un problema propio de reacciones unimoleculares. El método de la determinación de la distribución de energía se basa en la dependencia de la constante de velocidad unimolecular de descomposición de estas especies con su contenido en energía. Estas funciones de energía se han calculado en algunos sistemas y existen datos en la literatura para su determinación, en otros. Se describen aquí los cálculos realizados en los sistemas siguientes: diazoetano, diazo-n-butano, metildiazirina, 3,3'-dimetildiazirina y 3-t-butil diazirina. Los cálculos han comprendido los siguientes pasos:

- el cálculo de las constantes de velocidad experimentales de las diferentes descomposiciones unimoleculares, a partir de los datos en la bibliografía.
- la construcción de un adecuado modelo de complejo activo, empleando los correspondientes parámetros de Arrhenius experimentales.
- el cálculo de las constantes de velocidad dependientes de la energía mediante el empleo de la teoría RRKM de reacciones unimoleculares.
- la determinación de la función de distribución de la energía que proporcione una reproducción mejor de las constantes de velocidad experimentales.
- el cálculo de la fracción de la energía total que se lleva cada uno de los fragmentos en la fotodisociación.

El estudio de los procesos fotoquímicos primarios y secundarios de diazo y diazirinocompuestos está encaminado a obtener un conocimiento lo más amplio y detallado posible de ellos con la finalidad de su aplicación a la predicción de procesos en los que alguna de las especies formadas den lugar a emisión laser. Por esta razón, el tercer y último objetivo de la tesis ha sido la construcción de un sistema de producción de emisión laser mediante reacciones químicas, sistema conocido con la denominación de laser químico. Los láseres químicos se definen como láseres en los que la inversión de poblaciones se efectúa mediante la canalización selectiva de la energía de una reacción química en determinados estados excitados de los productos. El conocimiento detallado correspondiente a la distribución de los productos de reacción en los niveles de energía se dispone, únicamente, para algunas reacciones químicas, haciendo casi imposible la predicción teórica de los materiales aptos para los láseres químicos. La construcción del sistema ha consistido de las siguientes etapas:

- el montaje de una línea de alto vacío, sin grasa, para el manejo de reactantes y productos.
- el diseño y construcción de lámparas de fotólisis de destello, concéntricas con el tubo de reacción.
- el diseño y construcción de los soportes adecuados de los espejos que limitan la cavidad óptica.

- la elaboración de un procedimiento de alineación del conjunto del sistema que cumpla con los requisitos de exactitud exigidos.
- el montaje y puesta a punto del sistema de detección y análisis espectral de la emisión laser.
- pruebas del funcionamiento del conjunto del sistema con  $\text{CH}_3\text{I}$ .

## **II. PROCESOS FOTOQUIMICOS PRIMARIOS**

## 2.1. Espectros de absorción y emisión electrónicos de los diazo y diazirinocompuestos.

### 2.1.1. Espectros de absorción electrónicos de Diazo compuestos alifáticos.

El espectro de absorción del diazometano se ha estudiado exhaustivamente (24) (25) (26). Presenta dos regiones de absorción a longitudes de onda mayores que 200 mμ. La primera, estudiada por Brinton y Volman (25), es un sistema débil de bandas anchas y difusas entre 320-430 mμ sobre un continuo. Hoffmann (23) asigna la transición a una  $A_2 \leftarrow A_1, \sigma^* \leftarrow \pi$ . El orbital molecular  $A_2$  fué llamado  $\sigma$  debido a que pertenecía al plano molecular; sin embargo, está construido fundamentalmente por O.A. del tipo P. Por lo tanto, esta nomenclatura puede resultar algo confusa. El método de cálculo utilizado en esta asignación no es de mucha confianza y plantea dudas acerca de las conclusiones obtenidas.

Los espectros de absorción electrónicos de diazoetano, propano y butano en disolución fueron obtenidos por Adamson y Kenner (27) y posteriormente por Bradley et al (28). Sin embargo, se barrió solo parcialmente la región ultravioleta, y no se determinaron los coeficientes de extinción. Por otra parte, no se obtuvieron los espectros de absorción electrónicos en fase gaseosa.

Recientemente (29), se han obtenido los espectros

de absorción electrónicos en fase gaseosa y solución (disolvente ciclohexano) del diazopropano, determinándose los coeficientes de absorción en cada caso.

En esta tesis se ha obtenido el espectro de absorción electrónico en fase gaseosa del diazo-n-butano así como los coeficientes de absorción, según se explica a continuación:

#### 2.1.1.1. Espectro de absorción de diazo-n-butano\*

2.1.1.1.1. Espectros de absorción en fase gaseosa. Condiciones experimentales. Regiones visible y U.V.

Se ha obtenido el espectro electrónico de absorción en fase gaseosa utilizando un espectrofotómetro Varian Techtron modelo 635, conectado a un registro Vitatron tipo U.R. 400.

Las condiciones experimentales en las regiones visible y U.V. han sido diferentes a causa de la enorme diferencia de los valores de los coeficientes de extinción molar de cada una de las respectivas bandas.

##### Región visible

Se utilizó una célula cilíndrica de pyrex de 10 cm. de paso, con ventanas de cuarzo -calidad espectrosil- de

---

\* La síntesis de este compuesto fué realizada por M. Casado

5 cm. de diámetro y 2.5 mm de espesor. Como referencia se utilizó otra célula vacía de características similares.

Se recogieron varios espectros, a distintas presiones, entre 20 y 30 Torr de diazo-n-butano, empleando en todos los casos una rendija espectral de 0.2 mμ en el espectrofotómetro. La banda registrada se extiende desde 330 mμ hasta 380 mμ, presentando un espectro difuso con una zona máxima de absorción comprendida entre los 453 mμ y 460 mμ (figura 1).

Previamente a la obtención del espectro, se comprobó que la velocidad de descomposición del diazo-n-butano en estas condiciones era despreciable, irradiándolo durante quince minutos a 453 mμ, con la fuente de luz del espectrofotómetro.

#### Región U.V.

Aquí, la célula anteriormente utilizada se reveló ineficaz ya que debido al gran valor del coeficiente de extinción molar había que introducir presiones del orden de  $10^{-1}$  Torr para obtener absorbancias dentro de la escala de medida. Se ensayó un método de sucesivas expansiones en un volumen determinado y calibrado de la línea de vacío pero los resultados obtenidos mostraron una gran dispersión.

La dificultad fué soslayada mediante la utilización de una célula de cuarzo -calidad espectrosil- de 1 cm. de paso de las utilizadas en espectrofotometría de fluorescencia que se adaptó para su utilización con sustancias gaseosas.



El rango de presiones fué el comprendido entre 0,3 y 4 Torr medidos en el manómetro de dos líquidos de una línea de vacío.

Se observó que el diazo-n-butano se descomponía, en esta célula, con una velocidad apreciable, debido probablemente al efecto de las paredes, pues tal descomposición se producía también y con igual velocidad cuando la muestra se guardaba en la oscuridad. Se determinó en cada experimento la velocidad de variación de la absorbancia con el tiempo y se corrigieron de este modo los espectros.

Aparece una banda que se extiende desde 260  $m\mu$  hasta 200  $m\mu$ , con el máximo de absorción situado a 227.5  $m\mu$ , además de otras bandas menos intensas, tal y como se aprecia en la figura 1.

2.1.1.1.2. Coeficiente de extinción molar del diazo-n-butano en fase gaseosa.

El cálculo del coeficiente de extinción molar del diazo-n-butano en fase gaseosa se llevó a cabo mediante la ley de Lambert-Beer, comprobada previamente su aplicabilidad en este sistema.

En la figura 1 se da la representación gráfica de dicho coeficiente de extinción  $\epsilon$ , en  $\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ , frente al número

de ondas en  $\text{cm}^{-1}$  y longitudes de onda en  $\mu$ , respectivamente.

Los valores de  $\epsilon^*$  encontrados correspondientes a los máximos en ambas bandas, son:

$\lambda / \mu$	$\epsilon / \text{dm}^3 / \text{mol} \cdot \text{cm}$
227.5	$(1.04 \pm 0.04) \times 10^4$
453-460	$4.6 \pm 0.3$

#### 2.1.1.1.3. Fuerza del oscilador para el diazo-n-butano.

El cálculo se ha realizado a través de la expresión standard

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

La integración numérica, por el método de Simpson, se ha llevado a cabo para las diferentes bandas del espectro, obteniéndose los siguientes resultados:

$\lambda / \mu$	$f$
227.5	$7 \times 10^{-4}$
453-460	0.1

---

\* promedio de tres y seis determinaciones, respectivamente.

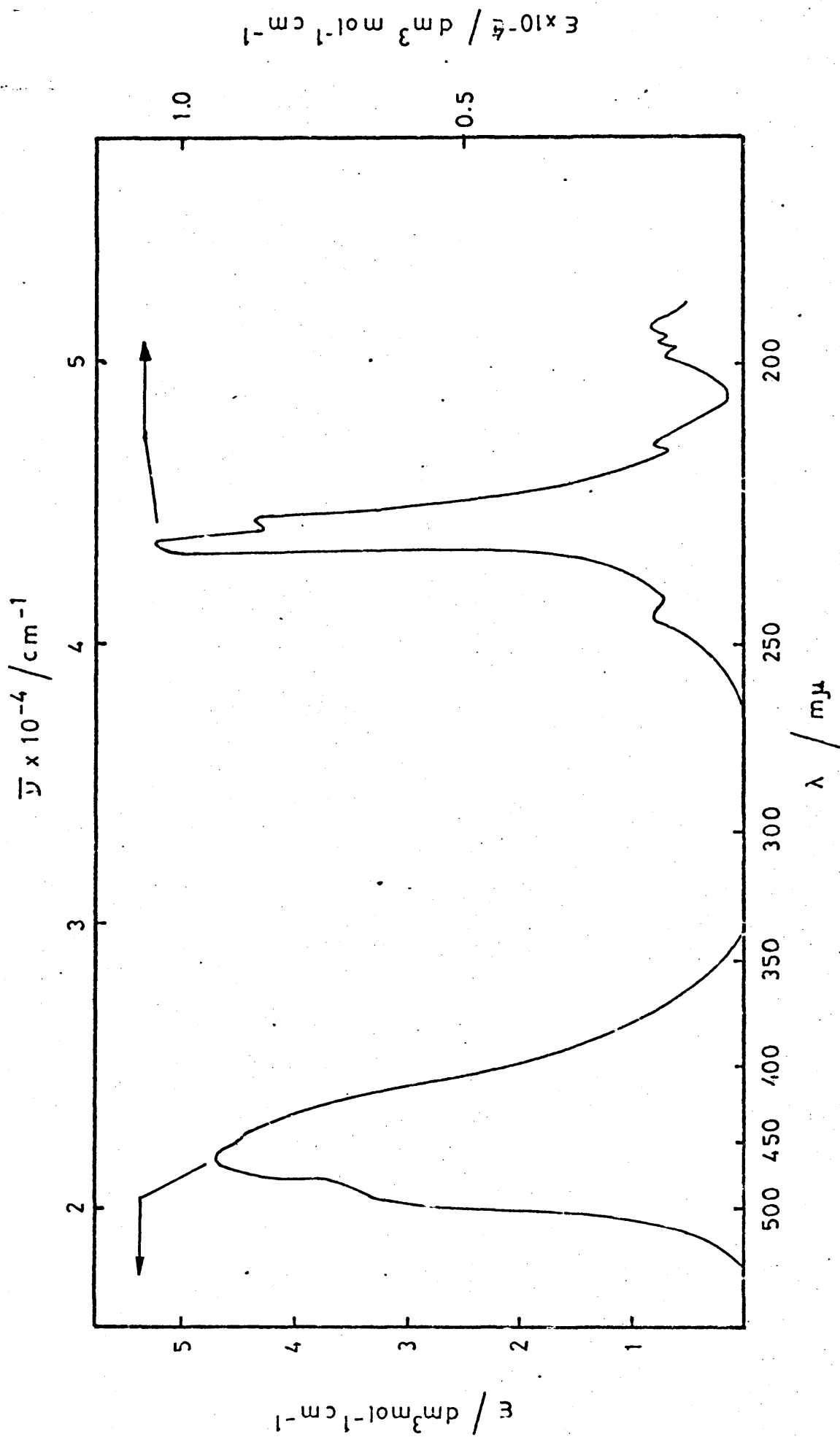


Figura 1.- Espectro electrónico de absorción en fase gaseosa del diazo-n-butano

### 2.1.2. Espectros de absorción electrónicos de diazirinas.

La diazirina es el primer compuesto de la serie a la que da nombre, y su síntesis se ha logrado hace poco tiempo (30) (31) (32). Su estructura es cíclica (33), formada por un pequeño anillo de tres átomos que contiene un doble enlace. El espectro de absorción electrónico de la diazirina en fase gaseosa (30) aparece en la región U.V. y está constituido por dos regiones de absorción de muy diferente intensidad. El sistema más intenso presenta el máximo de absorción por debajo de los 200  $m\mu$ , apareciendo el segundo sistema en la región comprendida entre 280-324  $m\mu$ , estando compuesto de un número de picos agudos y regularmente espaciados. Las separaciones entre los máximos se correlacionan con algunas de las bandas infrarrojas, indicando que en el estado electrónico excitado, el enlace N-N no difiere sensiblemente del fundamental. Merritt ha estudiado el espectro a alta resolución (34) (35) de la diazirina observando que es difuso, no pudiendo estudiarse la estructura rotacional. Se encuentra que existen dos sistemas electrónicos separados alrededor de 2.5  $m\mu$ , saliendo el primero a 322.9  $m\mu$  y el segundo a 320.6  $m\mu$ . Las dos transiciones electrónicas más bajas permitidas son  $B_1 + A_1$  y  $B_2 + A_1$ , pero el cálculo de estas transiciones muestran (apartado 2.2.2.2.) una separación bastante mayor que 2.5  $m\mu$ . La transición prohibida  $A_2 + A_1$  se supone que estaría entre las dos transiciones citadas y a unos 2.5  $m\mu$  de la  $B_1 + A_1$ . Sin embargo, los dos sistemas observados experimentalmente son

transiciones permitidas. Merritt (34) asigna la transición  $B_1 + A_1$  como  $\Pi^* + n$ , mientras que Lau (36) sugiere que sea  $\Pi^* + \Pi$  ya que observa un "desplazamiento hacia el rojo" del espectro de derivados de la diazirina cuando se estudian en solución. Más adelante, en el apartado 2.2.2. se dará una tentativa de asignación en base a transiciones monoelectrónicas calculadas mediante un método CNDO/s.

La 3,3'-dimetildiazirina posee simetría  $C_{2v}$ , suponiendo rígidos los grupos  $CH_3$ , siendo un trompo achatado en el estado fundamental (37). Lau et al (36) (38) han recogido el espectro de absorción a baja resolución de la 3,3'-dimetildiazirina. El estudio a alta resolución del espectro electrónico en fase vapor ha sido llevado a cabo por Robertson y Merritt (39); de nuevo se observan dos sistemas electrónicos superpuestos, saliendo el primero de ellos a 358.1  $m\mu$  y asignándolo a una transición  $\Pi^* + n$ , permitida (singlete-singlete). El segundo sistema electrónico es débil y sale a 1.7  $m\mu$  hacia el rojo de la anterior (359.8  $m\mu$ ). Por las razones que se discuten en el apartado 2.2.2. los autores dudan en la asignación de la transición a la que corresponde, planteándose la disyuntiva entre una  $\Pi^* + n$  singlete-singlete, prohibida, ó una  $\Pi^* + \Pi$  triplete-singlete, prohibida. Esta última posibilidad es la que Lombardi et al (40) proponen en el caso de la  $CF_2N_2$ . Además de los dos sistemas electrónicos citados, se registra un tercero en la región de 390-420  $m\mu$  que es atribuido a la

transición  $\Pi^* \leftarrow n$ , triplete-singlete (prohibida por spin).

Los espectros electrónicos de absorción de la 3-metil diazirina y 3-t-butildiazirina a baja resolución han sido recogidos por Frey et al (41)(42) como paso previo a sus experimentos de fotólisis. Se observa una gran analogía con los de las diazirinas ya comentadas.

2.1.3. Espectros de emisión electrónicos de diazocompuestos y diazirinas.

Planteada la indeterminación en la asignación de ciertas transiciones electrónicas tal y como ha quedado expuesto en la sección precedente es razonable el pensar que el estudio del espectro de emisión electrónico pueda dar alguna información adicional que aclare el problema.

En lo que a diazocompuestos se refiere no aparece en la literatura ningún tratamiento de este problema. En este trabajo se ha estudiado la emisión electrónica del diazo-n-propano y diazo-n-butano. Para ello se utilizó un espectrofluorímetro Perkin-Elmer modelo MPF-3. Los experimentos se llevaron a cabo empleando la célula de 1 cm. de paso descrita en el apartado 2.1.1.1.1. Las condiciones experimentales fueron las correspondientes a la más alta sensibilidad. No se obtuvo ninguna emisión que pudiera ser adscrita al diazocompuesto, ya en fase gaseosa, ya en solución (cicloexano) e incluso a 77 K

(matriz de isopentano). Por lo tanto, el rendimiento cuántico de emisión tendría un valor menor que 0.01, límite de detección del sistema utilizado. Este resultado es muy razonable vista la estructura tan difusa que presenta el espectro de absorción electrónico de los diazocompuestos, indicando un fuerte acoplamiento reactivo-productos. Más adelante se volverá sobre ello (sección 2.3.).

Las diazirinas muestran un comportamiento diferente. Recientemente Hepburn et al (43) han estudiado el espectro de emisión electrónico de la difluorodiazirina correspondiente a la excitación a 352 mμ. La emisión es asignada a una transición  $B_1 \rightarrow A_1, \pi^* \rightarrow n$ , y no hay evidencia de que el espectro de emisión consista de más de un sistema de bandas. Por lo tanto, no se añade ninguna prueba a favor, aunque tampoco en contra, a la sugerencia hecha por Lombardi et al (40) acerca de la posibilidad de la existencia de una transición prohibida  $\pi^* \rightarrow \pi$  triplete singlete (apartado 2.1.2.).

Además en nuestro Laboratorio se ha recogido el espectro de emisión (fluorescencia) de la clorometildiazirina (44) a 77 K (matriz de isopentano + 2-metilciclobutano) correspondiente a la excitación a 353 mμ, empleando el mismo espectrofluorímetro utilizado con los diszocompuestos.

## 2.2. Cálculos O.M. de los estados excitados de los diazo y diazirinocompuestos

### 2.2.1. Cálculos O.M. de estados excitados de diazoalcanos.

El cálculo se ha realizado con un método CNDO/s (45) (46) (47), llevándose a cabo un interacción de configuraciones sobre 30 estados excitados. Las geometrías moleculares de los diazoalcanos se determinaron previamente por un método MINDO/2 y un procedimiento de optimización (28).

Las moléculas están situadas en el plano YZ, único elemento de simetría, a excepción de la identidad, de los diazocompuestos alquílicos sustituidos (grupo puntual  $C_s$ ). El diazometano es el único de la serie que presenta simetría  $C_{2v}$ . Se eligió el eje Z como eje  $C_2$  por lo que los orbitales atómicos en el diazometano se clasificaron como  $a_1 = p_x$ ,  $b_2 = p_y$  y  $b_1 = p_z$ . En los restantes términos de la serie los orbitales  $p_x$  y  $p_z$  pertenecen ambos a la clase  $a'$  y los  $p_y$  a la  $a''$ , respectivamente.

La elección de ejes concuerda con la empleada convencionalmente en la teoría de grupos para  $C_{2v}$ .

#### 2.2.1.1. Descripción de los O.M.

A continuación se da una descripción cualitativa de los orbitales moleculares implicados en las transiciones elecu



trónicas que se estudian.

El orbital molecular más alto ocupado (HOMO) se construye con orbitales atómicos  $p_z$ . Es C-N enlazante y N-N antienlazante, siendo clasificado como  $b_1$  y  $a''$ , en los grupos puntuales  $C_{2v}$  y  $C_s$ , respectivamente.

El orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) es C-N y N-N antienlazante perteneciendo a la misma clase de simetría.

El siguiente orbital virtual se construye con orbitales atómicos  $p_y$ . Considerando los valores de los coeficientes de combinación resulta ser C-N no enlazante y N-N antienlazante. Su clasificación de simetría es  $b_2$  o  $a'$ , en los grupos puntuales  $C_{2v}$  y  $C_s$ , respectivamente.

Por último, el tercer orbital virtual mezcla los orbitales atómicos  $s$  en una combinación C-N antienlazante y N-N no enlazante. De acuerdo con ello este orbital molecular pertenece a la clase totalmente simétrica  $a_1$  o  $a'$ , grupos  $C_{2v}$  y  $C_s$ , respectivamente.

#### 2.2.1.2. Transiciones electrónicas

Las transiciones electrónicas de más baja energía se recogen en la Tabla 1.

Parece claro, por lo dicho anteriormente, que la inten

TABLA 1

Transiciones electrónicas entre estados singletes de diazocompuestos alifáticos

Molécula	Transiciones en <u>entre orbitales</u>			Transiciones en <u>entre estados</u>		Máxima banda ( $\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )		Fuerza oscilador	
						calc.	Expl.	calc.	Expl. a)
Diazometano	$b_2$	—	$b_1$	$A_2$	—	1.94	2.53 <sup>b)</sup>	0	—
	$b_1$	—	$b_1$	$A_1$	—	3.64	4.59	0.15	—
	$a_1$	—	$b_1$	$B_1$	—	3.97	—	0	—
Diazoetano	$a'$	—	$a''$	$A''$	—	1.79	2.27 <sup>c)</sup>	0	—
	$a''$	—	$a''$	$A'$	—	3.86	—	0.17	—
	$a'$	—	$a''$	$A''$	—	4.39	—	0	—
Diazopropano	$a'$	—	$a''$	$A''$	—	1.82	2.21 <sup>d)</sup>	0	$0.12 \times 10^{-3}$
	$a''$	—	$a''$	$A'$	—	4.02	4.41	0.19	0.17
	$a'$	—	$a''$	$A''$	—	4.41	5.12	0	$0.34 \times 10^{-1}$
Diazobutano	$a'$	—	$a''$	$A''$	—	1.93	2.19 <sup>e)</sup>	0	$0.1 \times 10^{-3}$
	$a''$	—	$a''$	$A'$	—	4.02	4.41	0.19	0.13
	$a'$	—	$a''$	$A''$	—	—	5.15	0	$0.1 \times 10^{-1}$

sa banda en la región del U.V. cercano se relaciona con la transición electrónica entre HOMO y LUMO, siendo ambos orbitales de la misma simetría; por otra parte, la transición de más baja energía es, estrictamente hablando, una transición prohibida en simetría  $C_{2v}$  (diazometano), pero en las moléculas alquilsustituidas, la simetría aparece rebajada y ello hace esta transición electrónica formalmente permitida, aunque los elementos de la matriz de transición deben ser pequeños, de acuerdo con los O.M. comprometidos.

#### 2.2.1.3. Análisis de poblaciones

En orden a obtener un mejor conocimiento de los cambios electrónicos causados por la absorción de luz en estas moléculas, se ha realizado un análisis de población de los enlaces C-N y N-N en los estados fundamental y excitados.

Los resultados obtenidos para el diazometano se recogen en la Tabla 2, siendo similares los correspondientes a los otros diazocompuestos, en concordancia con la similitud de sus espectros. De esta forma se considerará en la discusión, únicamente, el diazometano.

Estos datos muestran que la transición de más baja energía incrementa la población electrónica de ambos orbitales atómicos  $P_y$  del nitrógeno y decrece la del O.A.  $p_z$  del carbono, es decir la transición LUMO  $\leftarrow$  HOMO implica una reordenación de

TABLA 2

Poblaciones electrónicas de los orbitales atómicos del carbono y nitrógenos en el diazometano

Atomo/orbital	Estado Fundamental	1 <sup>er</sup> estado excitado	2 <sup>o</sup> estado excitado	3 <sup>er</sup> estado excitado
C				
s	1.042	1.045	1.045	1.426
p <sub>x</sub>	0.752	0.752	0.904	0.910
p <sub>y</sub>	0.903	0.896	0.904	0.910
p <sub>z</sub>	1.542	0.863	1.070	0.950
N <sup>a)</sup> <sub>1</sub>				
s	1.264	1.265	1.267	1.306
p <sub>x</sub>	1.138	1.140	1.139	1.136
p <sub>y</sub>	1.228	1.597	1.231	1.226
p <sub>z</sub>	1.095	1.073	1.514	1.113
N <sub>2</sub>				
s	1.645	1.644	1.644	1.628
p <sub>x</sub>	1.260	1.259	1.259	1.230
p <sub>y</sub>	0.793	1.383	0.788	0.789
p <sub>z</sub>	1.362	1.100	1.407	1.520

a) N<sub>1</sub> es el átomo de nitrógeno enlazado directamente al átomo de carbono

la población electrónica en los orbitales  $p_z$ , siendo el principal efecto la transferencia de electrones entre los átomos de carbono y nitrógeno contiguos. La situación es algo complicada en el tercer estado excitado pues en este caso los electrones de los O.A.  $p_z$  del átomo de carbono son transferidos principalmente a su propio orbital  $s$  así como al O.A. del átomo de nitrógeno enlazado con él.

Tales cambios de la población electrónica en los O.A. originados por las transacciones electrónicas implican, obviamente, cambios en el orden de enlace entre estos átomos. En el primer estado excitado el descenso de la población electrónica del O.A.  $p_z$  del átomo de carbono lleva consigo una disminución del orden de enlace C-N desde 1.64 a 1.59. El incremento en la población del O.A.  $p_y$  del nitrógeno debilita en enlace N-N ya que el orden de enlace N-N es 2.74 en el estado fundamental y 2.49 en el primer estado excitado. Esta transición electrónica puede ser designada en una notación libre como  $\pi_y^* \leftarrow \pi_z$ , y está suficientemente claro que la fuerza del oscilador pero esta transición, entre dos orbitales mutuamente perpendiculares, será bastante pequeña.

Análogamente la transición al segundo estado excitado resulta ser una  $\pi_z^* \leftarrow \pi_z$  y esta excitación disminuye los órdenes de enlace C-N y N-N desde 1.64 a 1.46 y 2.74 a 2.55, respectivamente.

La tercera transición,  $\sigma^* \leftarrow \pi_z$ , debilita el orden de enlace C-N desde 1.64 a 1.45 mientras que el orden de enlace N-N permanece invariable.

#### 2.2.1.4. Diagramas de correlación

Si una especie simétrica experimenta un proceso en el transcurso del cual se mantiene algún elemento de simetría original (distinto de E), los orbitales del sistema se pueden "etiquetar" con la representación irreducible, a la que estén asociados, del grupo formado con los elementos que se mantengan. Ello permite determinar qué orbital de los productos corresponde a un orbital dado de los reactivos, es decir, establecer una correlación (normalmente en forma de diagrama) entre los orbitales de los reactivos y los de los productos. Además, permite establecer una correlación entre las configuraciones formadas a partir de orbitales correlacionados y los estados construidos como combinaciones lineales de configuraciones.

Los diagramas de correlación se construyen para la fotodescomposición del diazometano manteniendo la simetría  $C_{2v}$  a lo largo del camino de reacción y también para simetrías menores.

En primer lugar, se correlacionan los orbitales moleculares del diazometano con los de la misma simetría en el meti

leno y nitrógeno; a continuación, se construyen las configuraciones electrónicas de los estados enlazantes inferiores de las especies implicadas y se procede a realizar la conexión de los estados del reactante y de los productos cuyos orbitales moleculares se intercorrelacionan. La ordenación y simetría de los orbitales moleculares del diazometano y la composición electrónica de sus estados se obtuvieron de los cálculos CNDO/s descritos anteriormente. Los correspondientes al nitrógeno y metileno se obtuvieron de la bibliografía.

Se incluyen únicamente estados singletes, ya que la evidencia experimental indica que solo son posibles este tipo de superficies para la reacción.

La principal diferencia con el método de Woodward y Hoffmann (49) reside en que ningún elemento de simetría interseca al enlace que se rompe. Sin embargo, se mantiene el principio básico de la conservación del momento angular orbital electrónico individual (50).

Las configuraciones electrónicas de los estados electrónicos enlazantes más bajos de las moléculas implicadas, suponiendo simetría  $C_{2v}$ , se recogen en la Tabla 3.

Los diagramas de correlación (ver figura 2) se han construido suponiendo que la molécula de nitrógeno se forma en su estado electrónico fundamental, aunque puede mostrarse que tal suposición no excluye a ninguna correlación significativa

TABLA 3

Configuración electrónica en  $C_{2v}$  de los estados más bajos de los moleculares implicados en la fotodescomposición de diazo metano a)

Diazometano b)									
$A_1(0)$	$1a_1^2$	$2a_1^2$	$3a_1^2$	$1b_2^2$	$1b_1^2$	$4a_1^2$	$2b_2^2$	$2b_1^2$	
$A_2(1)$	$1a_1^2$	$2a_1^2$	$3a_1^2$	$1b_2^2$	$1b_1^2$	$4a_1^2$	$2b_2^2$	$2b_1^1$	$3b_2^1$
$A_1(2)$	$1a_1^2$	$2a_1^2$	$3a_1^2$	$1b_2^2$	$1b_1^2$	$4a_1^2$	$2b_2^2$	$2b_1^1$	$3b_1^1$
$B_2(3)$	$1a_1^2$	$2a_1^2$	$3a_1^2$	$1b_2^2$	$1b_1^2$	$4a_1^2$	$2b_2^2$	$2b_1^1$	$5a_1^1$
Metileno c)									
$A_1(0)$	$1a_1^2$	$1b_2^2$	$2a_1^2$						
$A_2(1)$	$1a_1^2$	$1b_2^2$	$2a_1^1$	$1b_1^1$					
$A_1(2)$	$1a_1^2$	$1b_2^2$	$1b_1^2$						
$A_2(3)$	$1a_1^2$	$1b_2^1$	$2a_1^2$	$1b_1^1$					
Nitrógeno d)									
$A_1(0)$	$1a_1^2$	$2a_1^2$	$1b_2^2$	$1b_1^2$	$3a_1^2$				

a) Se han omitido los electrones 1s; b) obtenidos de los resultados CNDO/s descritos en el texto; c) referencias (51) y (52); d) referencia (53)



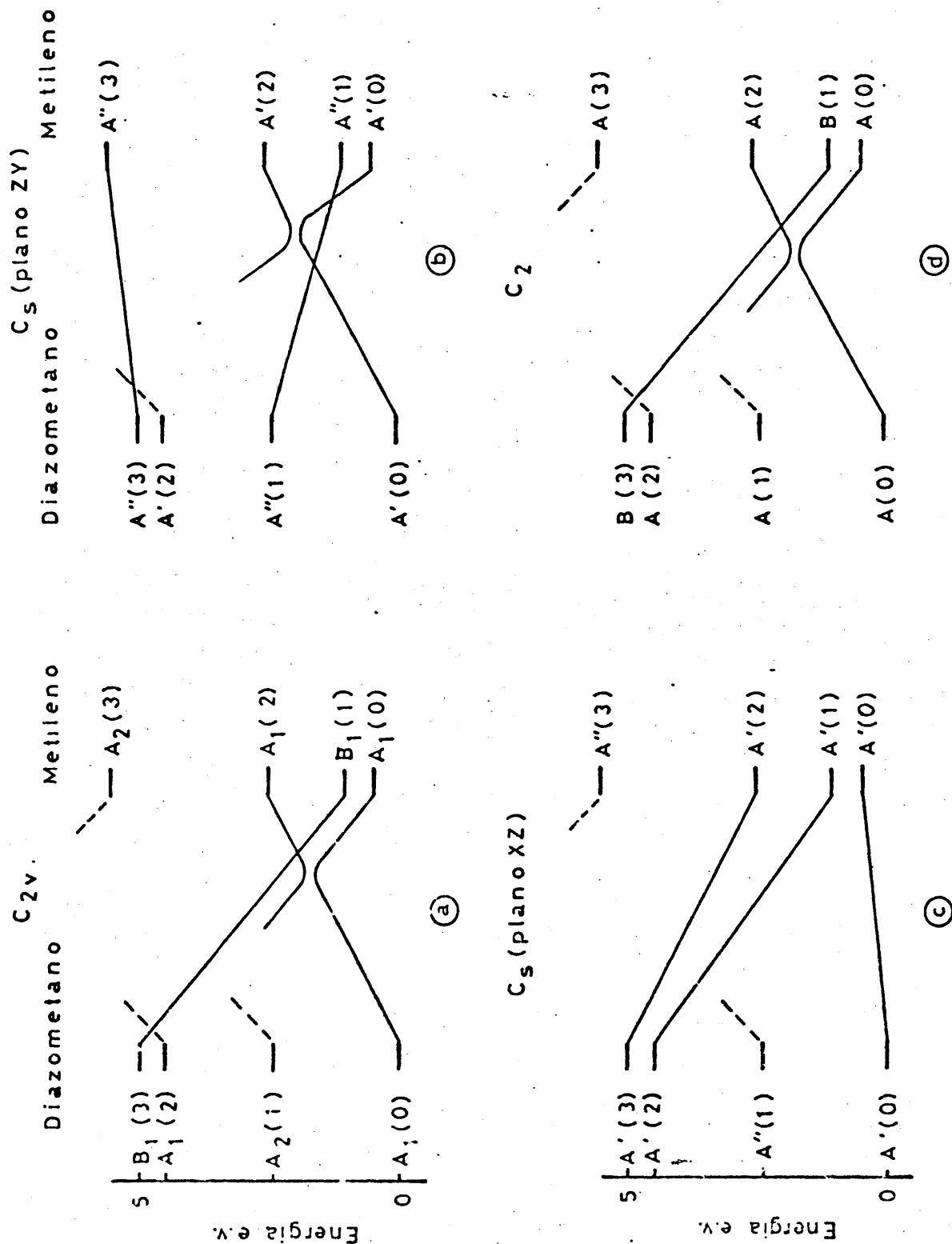


Figura 2.- Diagramas de correlación para la descomposición del diazometano construídos sobre la suposición de que el nitrógeno se forma en su estado electrónico fundamental, manteniendo: a) la simetría del grupo puntual  $C_{2v}$ ; b) el plano no ZY; c) el plano XZ; d) el eje binario  $C_2$

tiva. También se han construido los diagramas para caminos de menor simetría con la finalidad de estimar los efectos que las distorsiones moleculares pueden tener sobre el camino de reacción.

### 2.2.2. Cálculos O.M. de estados excitados de diazirinas

Los cálculos de los O.M. de los estados excitados de las diazirinas (diazirina y 3,3'-dimetildiazirina) se han realizado con el mismo método -CNDO/s- que el utilizado en el apartado 2.2.1., llevándose a cabo una interacción de configuraciones sobre 30 estados excitados. La geometría molecular de la diazirina se tomó de la literatura (12).

La elección de los ejes se ha hecho de manera que el plano YZ sea el determinado por el anillo de tres átomos formado por un átomo de carbono y dos nitrógenos.

La diazirina y la 3,3'-dimetildiazirina presentan simetría  $C_{2v}$ . Al igual que en el caso del diazometano (sección 2.2.1.) se eligió como eje  $C_2$  el eje Z por lo que los orbitales atómicos en la diazirina se clasificaron como  $a_1 = p_x$ ,  $b_2 = p_y$  y  $b_1 = p_z$ , en lo que respecta a los O.A. del carbono.

#### 2.2.2.1. Descripción de los O.M.

De nuevo, el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) se construye con orbitales atómicos  $P_z$ . Es C-N y N-N enlazan-

te siendo clasificado como  $b_1$  y  $a''$  en los grupos puntuales  $C_{2v}$  y  $C_s$ , respectivamente.

El orbital molecular ocupado, inmediatamente inferior al HOMO, es C-N enlazante y N-N antienlazante y pertenece a la clase de simetría  $b_2(a')$ .

El orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) es N-N antienlazante, perteneciendo a la clase de simetría  $a_2(a'')$ .

El siguiente orbital virtual es C-N enlazante y N-N antienlazante perteneciendo a la clase de simetría  $b_2(a')$ .

#### 2.2.2.2. Transiciones electrónicas

Las transiciones electrónicas entre los estados singletes de más baja energía se recogen en la Tabla 4. Según lo indicado en el apartado 2.1.2. parece claro que la primera transición, correspondiente a la banda de 320  $m\mu$ , se relaciona con la transición monoelectrónica  $1a_2 + 2b_2$  (ver Tabla 8) desde el penúltimo más alto ocupado al LUMO. La transición es permitida por simetría en el grupo  $C_{2v}$ , aunque los elementos de la matriz de transición son pequeños, de acuerdo con los O.M. implicados.

Las dos siguientes transiciones calculadas  $1a_2 + 4a_1$  y  $1a_2 + 2b_1$  respectivamente, aparecen a unas longitudes de onda muy distanciadas de las encontradas experimentalmente por lo

TABLA 4

Transiciones electrónicas entre estados singletes de diazirinas alifáticas

Molécula	Transiciones orbitales	Transiciones entre estados	Máximo de la banda Calc.	Expl.	Fuerza Oscilador Calc.	Exp.
Diazirina	$a_2 \leftarrow b_2$	$B_1 \leftarrow A_1$	326	322.9 <sup>a</sup>	0	-
	$a_2 \leftarrow a_1$	$A_2 \leftarrow A_1$	231	-	0	-
	$a_2 \leftarrow b_1$	$B_2 \leftarrow A_1$	226	320.6	0.04	-
3-3'dimetil diazirina	$a_2 \leftarrow b_2$	$B_1 \leftarrow A_1$	327	358.1 <sup>b</sup>	0	-
	$a_2 \leftarrow a_1$	$A_2 \leftarrow A_1$	212	-	0	-
	$a_2 \leftarrow b_1$	$B_2 \leftarrow A_1$	169	359.8	0.03	-

a) ver referencia 35; b) referencia 39

que no resulta fácil establecer correlaciones entre ellas. En la sección 2.3 se volverá sobre este punto.

Las transiciones electrónicas entre los estados tripletes de más baja energía se recogen en la Tabla 6. De acuerdo con las limitaciones propias del método CNDO/s empleado, el estudio de los estados triplete de la diazirina y 3,3'-dimetildiazirina representa un intento de aproximación a las transiciones entre tales estados.

#### 2.2.2.3. Análisis de poblaciones

Análogamente a lo hecho en el apartado 2.2.1.3., se va a proceder a un análisis de poblaciones de los enlaces C-N y N-N en los estados fundamentales y excitados para lograr un mejor conocimiento de los cambios electrónicos originados por la absorción de la luz en estas moléculas.

Los resultados obtenidos para los estados singletes de la diazirina se recogen en la Tabla 5. Se observa que la transición de más baja energía aumenta la población electrónica de ambos orbitales atómicos  $P_z$  de los nitrógenos en tanto que disminuye la correspondiente al orbital atómico  $P_y$  del carbono. La consecuencia es que se debilitan los enlaces C-N y N-N variando los órdenes de enlace C-N desde 1.08 a 1.00 y los correspondientes a N-N desde 1.72 a 1.72. Esta transición electrónica puede ser designada como  $\pi_z^* + \pi_y$  desprendiéndose de

TABLA 5

Poblaciones Electrónicas de los orbitales atómicos del carbono y nitrógeno de la diazirina

Atomo/orbital	Estado Fundamental	1 <sup>er</sup> estado excitado	2° estado excitado	3 <sup>er</sup> estado excitado
C				
s	1.011	1.011	1.010	1.010
P <sub>x</sub>	0.851	0.854	0.825	0.850
P <sub>y</sub>	1.130	0.671	1.129	1.131
P <sub>z</sub>	0.995	0.994	0.994	0.918
N <sup>a)</sup>				
s	1.642	1.623	1.574	1.642
P <sub>x</sub>	1.172	0.944	1.159	1.174
P <sub>y</sub>	1.235	1.218	0.835	1.235
P <sub>z</sub>	0.995	1.488	1.494	1.100

a) Ambos átomos de nitrógeno presentan, por simetría, idénticas poblaciones

TABLA 6

Transiciones electrónicas entre estados tripletes de diazirinas alifáticas

Molécula	Transiciones orbitales		Transiciones entre estados		Máximo de la banda Calc.	Expl.
Diazirina	$a_2$	$\leftarrow b_1$	$B_2$	$\leftarrow A_1$	543	-
	$a_2$	$\leftarrow b_2$	$B_1$	$\leftarrow A_1$	326	-
	$a_2$	$\leftarrow a_1$	$A_2$	$\leftarrow A_1$	231	-
3,3'dimetil diazirina	$a_2$	$\leftarrow b_2$	$B_1$	$\leftarrow A_1$	327	-
	$a_2$	$\leftarrow b_1$	$B_2$	$\leftarrow A_1$	250	-
	$a_2$	$\leftarrow a_1$	$A_2$	$\leftarrow A_1$	211	-

ello que la fuerza del oscilador para tal transición será muy pequeña.

La segunda transición calculada corresponde, en la misma notación a una  $\pi_z^* + \pi_y$ , variando los órdenes de enlace C-N y N-N desde 1.08 a 1.07 y desde 1.72 a 1.45, respectivamente.

La tercera transición calculada resulta ser una  $\pi_z^* + \pi_z$ , variando los órdenes de enlace C-N y N-N desde 1.08 a 1.13 y 1.72 a 1.36 respectivamente.

Los resultados obtenidos para los estados tripletes de la diazirina se muestran en la Tabla 7. Para la transición de más baja energía se observa una disminución en la población electrónica de ambos orbitales atómicos  $P_y$  de los nitrógenos y un aumento en sus orbitales atómicos  $P_z$ , por lo que se debilitará el enlace N-N preferentemente. Esta transición puede designarse como  $\Pi_z^* + \Pi_y$ .

La segunda transición calculada es algo más compleja pues se modifican las poblaciones electrónicas de los orbitales atómicos  $p_y$  y  $p_z$  del carbono y los  $p_x$  y  $p_z$  de los dos nitrógenos.

La tercera transición es claramente una  $\Pi_z^* + \Pi_z$  puesto que se modifican las poblaciones electrónicas de los orbitales atómicos  $p_z$  del carbono y nitrógenos, respectivamente.

#### 2.2.2.4. Diagramas de correlación

Se han construido los diagramas de correlación para la fotodescomposición de la diazirina manteniéndose la simetría  $C_{2v}$  y otras menores a lo largo del camino de reacción. El método seguido en su elaboración ha sido el descrito en el apartado 2.2.1.4.

En esta ocasión se incluyen estados singletes y tripletes, ya que la evidencia experimental apunta hacia el concurso de ambas superficies de potencial en el proceso de fotodes



TABLA 7

Poblaciones Electrónicas de los orbitales atómicos del carbono y nitrógeno de la diazirina triplete

Atomo/orbital	Estado Fundamental	1 <sup>er</sup> estado excitado	2° estado excitado	3 <sup>er</sup> estado excitado
C				
s	1.011	1.011	1.015	1.011
P <sub>x</sub>	0.851	0.832	0.850	0.850
P <sub>y</sub>	1.130	1.125	1.528	1.129
P <sub>z</sub>	0.995	0.994	0.920	0.919
N <sup>a)</sup>				
s	1.642	1.575	1.645	1.642
P <sub>x</sub>	1.172	1.162	1.431	1.173
P <sub>y</sub>	1.235	0.833	1.263	1.236
P <sub>z</sub>	0.995	1.491	0.607	1.100

a) Ambos átomos de nitrógeno presentan, por simetría, idénticas poblaciones.

TABLA 8

Configuraciones electrónicas en  $C_{2v}$  de los estados singletes más bajos de los moleculares implicados en la fotodescomposición de la diazirina <sup>a)</sup>

Diazirina <sup>b)</sup>									
$A_1(0)$	$1a_1^2$	$2a_1^2$	$1b_2^2$	$1b_1^2$	$3a_1^2$	$4a_1^2$	$2b_2^2$	$2b_1^2$	
$B_2(1)$	$1a_1^2$	$2a_1^2$	$1b_2^2$	$1b_1^2$	$3a_1^2$	$4a_1^2$	$2b_2^1$	$2b_1^2$	$1a_2^1$
$A_2(2)$	$1a_1^2$	$2a_1^2$	$1b_2^2$	$1b_1^2$	$3a_1^2$	$4a_1^1$	$2b_2^2$	$2b_1^2$	$1a_2^1$
$B_1(3)$	$1a_1^2$	$2a_1^2$	$1b_2^2$	$1b_1^2$	$3a_1^2$	$4a_1^2$	$2b_2^2$	$2b_1^1$	$1a_2^1$
Metileno <sup>c)</sup>									
$A_1(0)$	$1a_1^2$	$1b_1^2$	$2a_1^2$						
$B_1(1)$	$1a_1^2$	$1b_1^2$	$2a_1^1$	$1b_2^1$					
$A_1(2)$	$1a_1^2$	$1b_1^2$	$1b_2^2$						
$A_2(3)$	$1a_1^2$	$1b_1^1$	$2a_1^2$	$1b_2^1$					
Nitrógeno <sup>d)</sup>									
$A_1(0)$	$1a_1^2$	$1b_2^2$	$2a_1^2$	$1b_1^2$	$3a_1^2$				

a) Se omiten los electrones 1s; b) resultados obtenidos mediante cálculo CNDO/s descrito en el texto; c) referencias (51)(52); d) referencia (53).

composición.

Las configuraciones electrónicas de los estados enlazantes más bajos de las especies implicadas, suponiendo simetría  $C_{2v}$ , se recogen en las Tablas 8 y 9.

Los diagramas de correlación (figuras 3 y 4) se construyeron suponiendo que la molécula de nitrógeno se forma en su estado electrónico fundamental, aunque puede mostrarse que tal suposición no excluye ninguna correlación significativa.

TABLA 9

Configuraciones electrónicas en  $C_{2v}$  de los estados triplete  
más bajos de los moleculares implicados en la fotodescomposi  
ción de la diazirina

---

Diazirina									
$B_1(1)$	$1a_1^2$	$2a_1^2$	$1b_2^2$	$1b_1^2$	$3a_1^2$	$4a_1^2$	$2b_2^2$	$2b_1^1$	$1a_2^1$
$B_2(2)$	$1a_1^2$	$2a_1^2$	$1b_2^2$	$1b_1^2$	$3a_1^2$	$4a_1^2$	$2b_2^1$	$2b_1^2$	$1a_2^1$
$A_2(3)$	$1a_1^2$	$2a_1^2$	$1b_2^2$	$1b_1^2$	$3a_1^2$	$4a_1^1$	$2b_2^2$	$2b_1^2$	$1a_2^1$
$A_2(4)$	$1a_1^2$	$2a_1^2$	$1b_2^2$	$1b_1^2$	$3a_1^2$	$4a_1^2$	$2b_2^2$	$2b_1^1$	$3b_2^1$
Metileno									
$B_1(0)$	$1a_1^2$	$1b_1^2$	$2a_1^1$	$1b_2^1$					
$A_2(1)$	$1a_1^2$	$1b_1^1$	$2a_1^2$	$1b_2^1$					
$B_2(2)$	$1a_1^2$	$1b_1^1$	$2a_1^1$	$2b_2^2$					
Nitrógeno									
$A_1(0)$	$1a_1^2$	$1b_2^2$	$2a_1^2$	$1b_1^2$	$3a_1^2$				

---

a) Se han omitido los electrones 1s; b) obtenidos de los re-  
sultados CNDO/s descritos en el texto; c) referencias  
(51) (52); d) referencia (53).

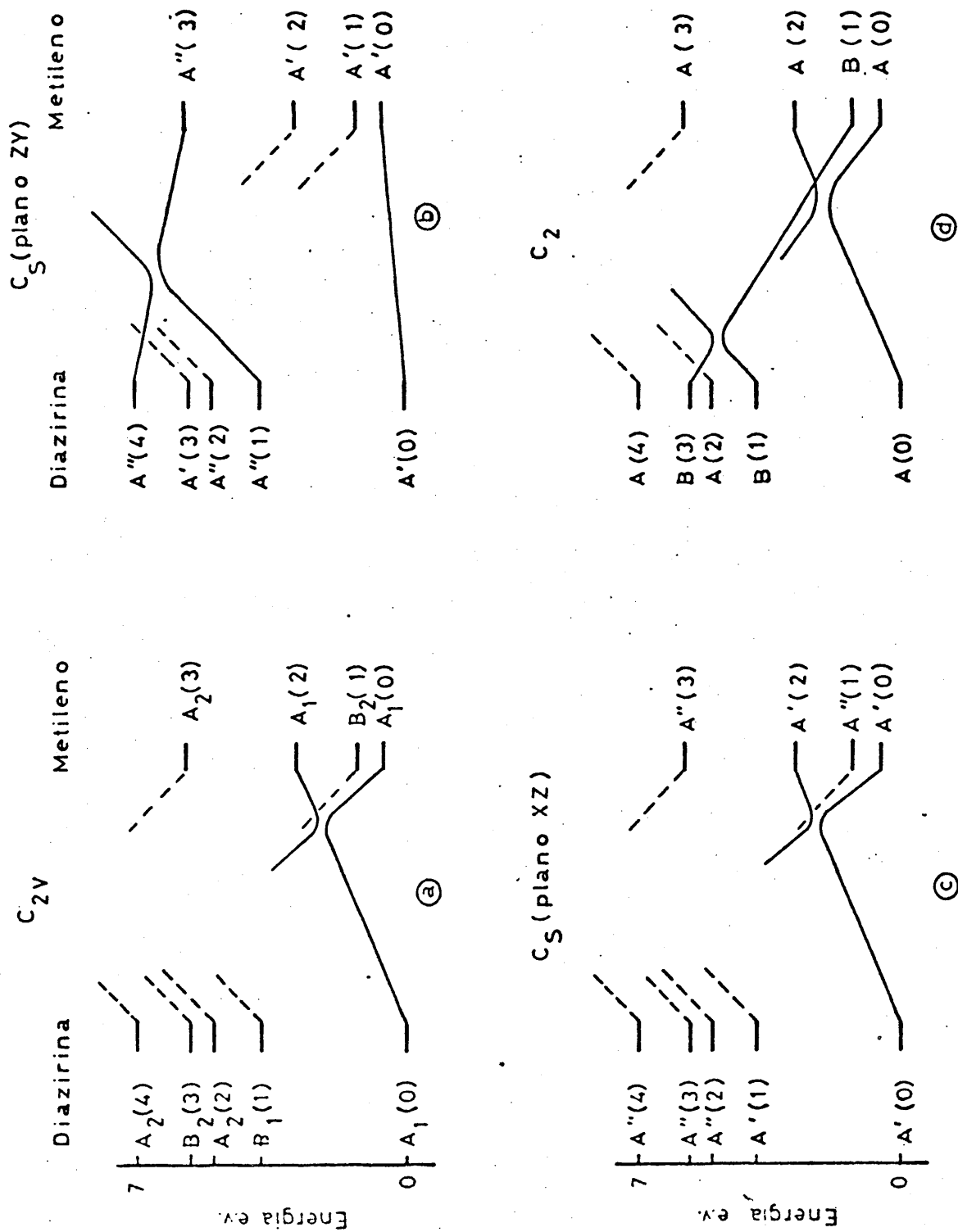


Figura 3.- Diagramas de correlación para la descomposición de la diazirina (singletes) construidos sobre la suposición de que el nitrógeno se forma en su estado electrónico fundamental, manteniendo: a) la simetría del grupo puntual  $C_{2v}$ ; b) el plano ZY; c) el plano XZ; d) el eje binario  $C_2$ .

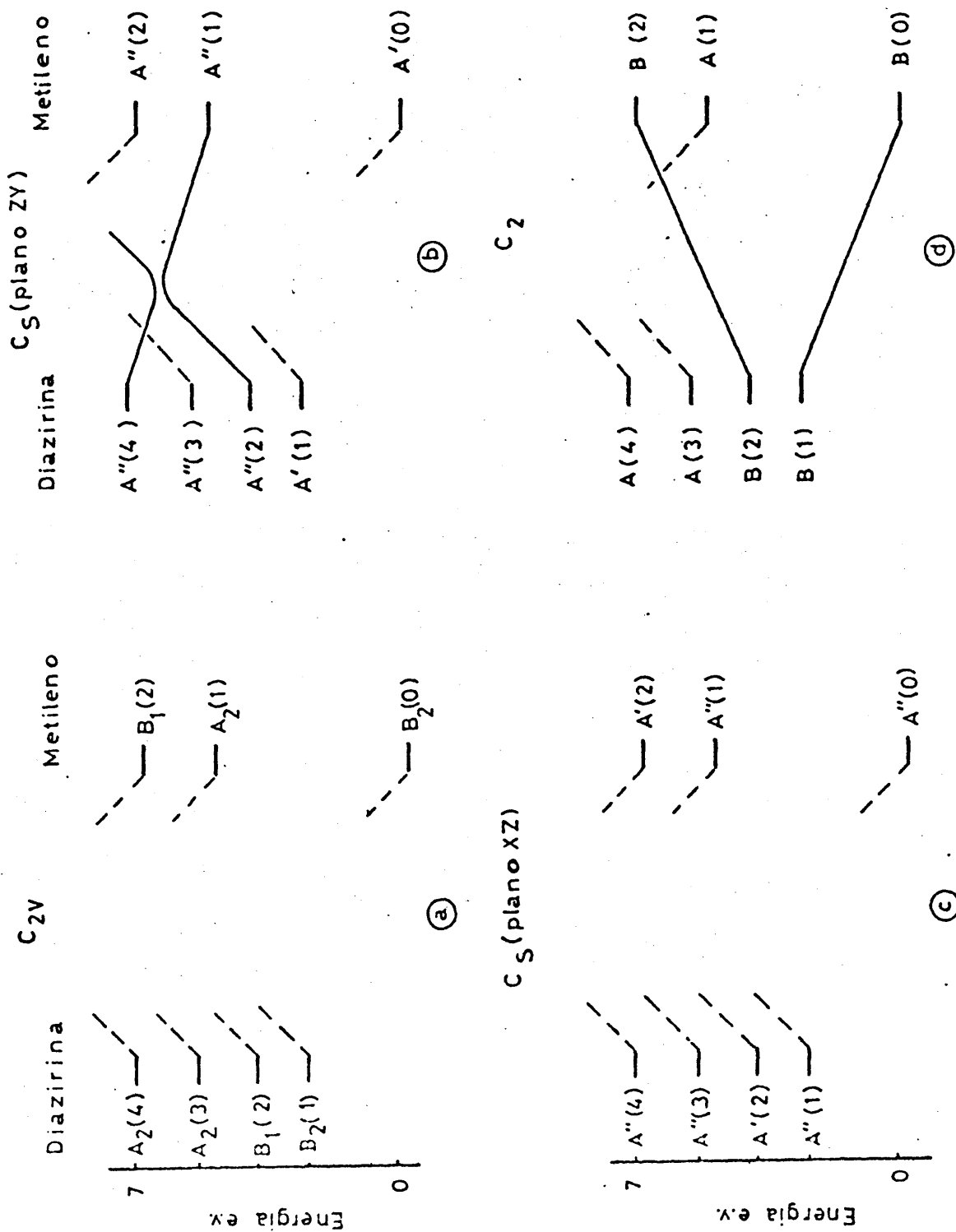


Figura 4.- Diagramas de correlación para la descomposición de la diazirina (tripletes) construídos sobre la suposición de que el nitrógeno se forma en su estado electrónico fundamental; manteniendo: a) la simetría del grupo puntual  $C_{2v}$ ; b) el plano ZY; c) el plano XZ; d) el eje binario  $C_2$ .

### 2.3. Discusión de los resultados

Los espectros electrónicos de los diazo-n-compuestos alifáticos son muy similares. Aparecen dos regiones de absorción de muy diferente intensidad centrados a 455  $m\mu$  y 227.5  $m\mu$ , respectivamente. La estructura del primer sistema permanece inalterable cuando se registra el espectro en solución; así mismo, la estructura fina no se altera por la sustitución de un grupo alquílico por otro por lo que deberá ser una propiedad del grupo diazo. Un tercer sistema de bandas aparece sobre 200  $m\mu$ , pero debido a la naturaleza del sistema de detección utilizado (apartado 2.1.1.1.) se estudia con dificultad.

Los cálculos CNDO/s nos permiten la asignación de los dos primeros sistemas (ver Tabla 1). La concordancia entre los valores experimentales y calculados de las intensidades y posiciones de las bandas es la esperada considerando el método de cálculo utilizado. La asignación del sistema que aparece a 200  $m\mu$  solo es tentativa; no obstante, ya que un estado de tal simetría está presente en esta región (24) se ha creído conveniente su inclusión en los diagramas de correlación con el fin de considerar todos los diferentes posibles caminos de reacción.

Un aspecto interesante de los espectros de absorción es su carácter difuso. La evidencia experimental muestra (54) que el carácter difuso de las transiciones a estados electrónicos superiores depende de la separación en energía entre los esta-

dos, y que tal carácter difuso decrece conforme la separación en energía aumenta. Sin embargo, se observa una tendencia opuesta en los diazoalcanos: la transición de más baja energía es la más difusa mientras que la transición a 200 m $\mu$  presenta estructura fina rotacional y vibracional (24). Una explicación de estos efectos basados en la dependencia usual del carácter difuso con el movimiento nuclear (es decir, a factores Franck-Condon) parece poco real. Pero los resultados no se pueden atribuir fácilmente a un mecanismo de acoplamiento electrónico.

Fijemos nuestra atención sobre el proceso de fotodescomposición desde el primer estado excitado. El rendimiento cuántico para este proceso resulta ser igual a la unidad (29). La ausencia de fluorescencia y fosforescencia (apartado 2.1.3.) observada, confirma los resultados anteriores pudiendo afirmarse que cada molécula de diazocompuesto que alcanza el primer estado electrónico se descompone.

Para investigar por qué estos compuestos se descomponen fotoquímicamente de manera tan efectiva se han construido los diagramas de correlación (figura 2) para la fotodescomposición del diazometano.

En la siguiente discusión denominaremos improbable a un proceso en el que la simetría orbital total no se conserva; prohibido, cuando la simetría orbital total se conserva pero



no así la simetría orbital individual y permitido, a una reacción permitida en la que ambos momentos angular orbital electrónicos, total e individual se conservan (50). Se tendrá en cuenta que es posible una reacción prohibida aunque a través de una barrera de energía grande.

El diagrama construido manteniendo la simetría  $C_{2v}$  muestra que la fotodescomposición desde el primer estado excitado es improbable; tal resultado contradice a la evidencia experimental que indica que el rendimiento cuántico es alrededor de la unidad (29). Sin embargo, si relajamos la simetría impuesta y la reducimos a la del grupo puntual  $C_s$ , observamos que manteniendo el plano YZ como elemento de simetría, la fotodescomposición desde este primer estado se hace permitida, correlacionándose el estado  $A''(1)$  del diazometano con el  $A''(1)$  del metileno. Por lo tanto, parece razonable el suponer una configuración angular para el diazometano en su 1<sup>er</sup> estado excitado electrónico.

Los cálculos teóricos (55) muestran que este es el caso, encontrándose un valor de  $158^\circ$  para el ángulo C-N-N en el estado  $A''(1)$  del diazometano. El carácter difuso del sistema de bandas correspondiente a la transición  $A''(1) \rightarrow A'(0)$  en el diazometano puede ser adscrito ahora al acoplamiento del estado  $A''(1)$  del diazometano con el continuo traslacional de los productos.

Habría que señalar que el hecho de que el proceso sea permitido no implica que el estado  $A''(1)$  del diazometano sea repulsivo. Aunque el enlace C-N se debilita como consecuencia de la transición, todavía persiste el enlace en el estado  $A''(1)$  (apartado 2.2.1.3.). Así pues, la interpretación de los procesos fotoquímicos primarios en términos del carácter enlazante y antienlazante de los orbitales moleculares es incorrecta e inadecuada para reproducir los resultados experimentales.

La fotodescomposición desde el segundo estado excitado del diazometano podría explicarse en términos similares, pero la carencia de datos experimentales hacen inútil la discusión.

Por otro lado, ambos diagramas de correlación  $C_{2v}$  y  $C_s(\sigma_{zy})$ , respectivamente, están en razonable acuerdo con la energía de activación experimental, 1.5 e.v., para la descomposición térmica del diazometano (7). Así, la superficie de potencial que conecta el estado  $A_1(0)$  del metileno con un estado altamente excitado del diazometano corta a la superficie  $A_1(0) - A_1(2)$  en un punto en las proximidades de 1.5 e.v. Teniendo ambas superficies la misma simetría el impedimento del cruce lleva aparejado la existencia de una superficie de potencial que conecta ambos estados fundamentales; la reacción es posible aunque prohibida.

Por último, se debe señalar que aquí está implícito

el hecho de suponer que la sustitución alquílica no altera esencialmente la reactividad y por lo tanto, que los argumentos obtenidos de la correlación del diazometano se pueden aplicar a los demás diazoalcanos.

Los espectros de absorción electrónicos de las diazirinas alifáticas son muy similares (apartado 2.1.2.). El sistema de bandas de menor energía ha sido estudiado por Merritt et al (34) (35) encontrando que es difuso y no pudiendo estudiar la estructura rotacional. Se observan dos sistemas electrónicos separados unos 2.3  $\mu$ , con los orígenes situados a 322.9  $\mu$  y 320.6  $\mu$ , respectivamente. Por las razones expuestas en los apartados 2.1.2. y 2.1.3. y a la vista de los resultados de los cálculos expuestos en la Tabla 4, la asignación de la transición más intensa no parece ofrecer dudas, concluyéndose que se trata de una transición  $B_1 + A_1 \Pi^* + n, S + S$ .

La asignación del segundo sistema electrónico ya no es tan fácil como en el caso anterior. En efecto, tal transición aparece con una intensidad de alrededor del 3% de la anterior. Ya que la teoría predice la existencia de dos transiciones electrónicas entre estados singletes  $\Pi^* + n$  (una permitida y la otra prohibida) y que las frecuencias vibracionales observadas son comunes en ambos sistemas, Merritt et al. se inclinan por la posibilidad de que se trate de una transición  $S + S, \Pi^* + n$ , prohibida ( $A_2 + A_1$ ). Sin embargo, tal como se

puede apreciar en la Tabla 4, una transición de esta naturaleza aparece a una energía excesivamente mayor que la encontrada experimentalmente, y no se puede atribuir al método de cálculo una discrepancia tan grande entre los valores calculados y experimentales. Lombardi et al. (40) se inclinan por la posibilidad de que la transición sea una  $T + S, \Pi^* + \Pi$ , que calculan que está muy próxima a la transición  $S + S, \Pi^* + n$ , permitida. El hecho de que se observe tal transición estaría justificado por la existencia de un fuerte acoplamiento spin-órbita.

Parece, por lo tanto, razonable el adscribir las transiciones  $S + S, A_2 + A_1, \Pi^* + n$ , prohibida y la  $B_2 + A_1, \Pi^* + \Pi$ , permitida al sistema electrónico que aparece por debajo de los 200 mμ.

Por último, Merritt et al. observan un tercer sistema en la región 390-420 mμ, asignándolo a una transición  $T + S, \Pi^* + n$ .

A diferencia de los diazocompuestos alifáticos, las diazirinas presentan espectro electrónico de emisión. Tales transiciones observadas (43)(44) (apartado 2.1.3.) corresponden a una transición  $B_1 + A_1, \Pi^* + n$ , lo que además de confirmar la asignación dada anteriormente nos indica que la fotodescomposición desde el primer estado electrónico excitado de las diazirinas alifáticas debe enfrentarse a una fuerte compe

tencia del proceso de emisión. Lamentablemente no se dispone de datos acerca del rendimiento cuántico de emisión por lo que cualquier afirmación que se hiciera no pasaría de ser mera elucubración. No obstante, es razonable pensar en la existencia de una barrera grande de energía potencial para la fotodescomposición desde el primer estado electrónico excitado singlete.

Por otra parte la ausencia de fosforescencia que se observa indicaría, en el caso de que quedara plenamente demostrada la participación del estado triplete de la diazirina, que la descomposición desde tal estado tendría un carácter permitido.

Para intentar aclarar el comportamiento de las diazirinas frente a la fotodescomposición se recurre nuevamente a los diagramas de correlación. La terminología a utilizar será la empleada en el caso de los diazocompuestos. Los diagramas de correlación para los estados singletes se muestran en la figura 3 y se observa que en ningún caso la fotodescomposición desde el primer estado excitado está permitida. Los casos más favorables parecen ser aquellos en los que los elementos de simetría que permanecen a lo largo de la reacción son el plano  $\sigma_{yz}(C_s)$  y el eje binario  $c_2(C_2)$ . En el primer caso, grupo puntual  $C_s$ , el valor de tal barrera de energía podría estimarse comprendida entre dos y tres e.v. En el segundo caso, grupo puntual  $C_2$ , el valor máximo estimado sería inferior a dos e.v.

Si la fotodescomposición desde el primer estado excitado singlete de la diazirina se efectúa conservándose el plano YZ a lo largo del camino de reacción, el proceso resulta ser endotérmico y con una barrera de energía potencial cuyo valor puede estimarse que estaría comprendida entre 2 e.v. y 3.5 e.v. Además, hay que tener en cuenta que se produce la emisión (fluorescencia) desde el primer estado excitado singlete de ciertas diazirinas (apartado 2.1.3.). Como, por otra parte, el rendimiento cuántico de fotodescomposición parece tener un valor próximo a la unidad (56) se propone aquí el siguiente mecanismo de fotodescomposición: las moléculas de diazirina excitadas en su primer estado singlete,  $A''(1)$ , revier-ten al estado fundamental mediante transiciones radiantes (fluorescencia) y no radiantes (conversión interna). Las moléculas que alcanzan el estado fundamental por el segundo cami-no, conversión interna, estarán muy excitadas vibracionalmen-te por lo que se disociarán antes de que puedan perder su ex-ceso de energía por desactivación colisional. De esta manera, la descomposición tendría lugar desde el estado fundamental, proceso permitido, y se obtendría metileno en su estado singlete fundamental,  $A'(0)$ , excitado vibracionalmente.

Si la fotodescomposición desde el primer estado excitado singlete de la diazirina se efectúa conservándose el eje  $C_2$  a lo largo del camino de reacción, el proceso resulta ser prohibido, estimándose el valor máximo de la barrera de ener-

gía potencial en 2 e.v., y obteniéndose el metileno en su primer estado singlete excitado, B(1). Ahora bien, esta posibilidad parece poco real puesto que la conservación del eje  $C_2$  a lo largo del camino de reacción implica una variación en la disposición de los orbitales atómicos muy poco probables. Además, si se considera la descomposición térmica de la diazirina (el estado fundamental y el primer singlete excitado no difieren mucho, apartado 2.1.2.), conservándose el plano de simetría YZ, el proceso resulta ser permitido por simetría, es decir, o no presenta barrera de energía o ésta deberá tener un valor pequeño. En los demás casos la barrera de energía parece poseer un valor considerable. Todo ello está de acuerdo con el resultado que se obtiene a partir de las reglas de Woodward y Hoffmann (49) mediante las cuales se predice que la descomposición térmica concertada debe ocurrir manteniéndose el elemento de simetría  $\sigma_{yz}$  a lo largo de todo el proceso. Además, Suyder (57) calcula que la descomposición térmica de la diazirina en este caso es más favorable que la que tendría lugar conservándose el grupo puntual  $C_{2v}$ , en unas 21 kcal/mol. Este resultado está plenamente de acuerdo con el que se deduce de la comparación de los diagramas de correlación correspondientes a  $C_{2v}$  y  $C_s(\sigma_{yz})$ .

Sin embargo el valor experimental de la energía de activación,  $\sim 30 \text{ kcal mol}^{-1}$ , encontrado en la pirólisis de todas las diazirinas estudiadas, indica que la sola conservación

del plano YZ a lo largo de la coordenada de reacción (proceso permitido) representa con dificultad el proceso real que tiene lugar. Resulta más satisfactoria la proposición de que los primeros puntos de la coordenada de reacción corresponden a una exigencia de mantenimiento de mayor simetría que la que es propia del grupo  $C_s$ , es decir, que la molécula de diazirina comience su proceso de ruptura térmica manteniendo todos los elementos de simetría del grupo puntual al que pertenece, que es el  $C_{2v}$ , y que una vez avanzado el proceso, la exigencia primera se relaje conservándose, únicamente, el plano de simetría YZ, por lo que la especie pasa a pertenecer al grupo puntual  $C_s$ .

Por consiguiente, se concluye aquí que tanto la fotodescomposición desde el primer estado singlete, como la pirólisis de la diazirina tienen lugar conservándose el plano YZ como único elemento de simetría a lo largo de todo el camino de reacción.

Los diagramas de correlación para los estados triplete se muestran en la figura 4. De nuevo se encuentra que la conservación de los elementos de simetría  $\sigma_{yz}$  y  $C_2$ , a lo largo de la coordenada de reacción, permite establecer algún tipo de correlación entre la diazirina y el metileno, ambos en sus estados triplete.

En el primer caso, grupo puntual  $C_s$ , la fotodescompo



sición desde el primer estado excitado triplete,  $A'(1)$ , es improbable, y desde el segundo excitado triplete,  $A''(2)$ , resulta prohibida, aunque posible, a través de una barrera de energía potencial cuyo valor máximo se estima que sea inferior a 3 e.v. Sin embargo, la ausencia de fosforescencia (29) (21) observada no concuerda, en principio, con este mecanismo de reacción.

Por contra, si el elemento de simetría que se conserva a lo largo de la coordenada de reacción es el eje binario  $C_2$ , grupo puntual  $C_2$ , la fotodescomposición desde el primer estado excitado triplete de la diazirina,  $B(1)$ , es un proceso permitido, produciéndose metileno excitado vibracionalmente en su estado fundamental. La fotodescomposición desde el segundo estado excitado,  $B(2)$ , es un proceso prohibido (endotérmico). En este caso, la ausencia de fosforescencia podría interpretarse como debida a la existencia de conversión interna desde  $B(2)$  a  $B(1)$ .

Evidentemente, datos fiables acerca de los rendimientos cuánticos de fotodescomposición y de fluorescencia proyectarán nueva luz sobre el problema y permitirán dilucidar cual de las conclusiones aquí obtenidas es la correcta.

Por último, hay que señalar aquí que la explicación de los procesos de fotodescomposición de los diazo y diazirino compuestos en base al carácter enlazante y antienlazante de

los orbitales moleculares no es adecuada como puede deducirse fácilmente de la comparación entre los valores de los correspondientes órdenes de enlace reseñados en los apartados 2.2.1.3. y 2.2.2.3., respectivamente.

### **III. PROCESOS FOTOQUIMICOS SECUNDARIOS**

### 3.1. Teoría RRKM de reacciones unimoleculares

#### 3.1.1. Breve exposición de la teoría RRKM

Por el momento, la mejor teoría de reacciones unimoleculares que siendo relativamente sencilla su utilización de resultados en razonable concordancia con los datos experimentales, resulta ser la denominada RRKM (59) (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus). Es una teoría estadística, es decir, entre sus hipótesis fundamentales destaca la de que la energía de excitación debe estar distribuida al azar entre los grados de libertad de la molécula excitada.

El proceso por el cual una especie A experimenta una transformación química se supone que se lleva a cabo mediante el siguiente mecanismo



en donde a  $A^*$  se la denomina especie excitada;  $A^+$  representa al complejo activado que se supone de tal naturaleza que inmediatamente se transforma en productos. Se supone que  $A^*$  está en equilibrio con  $A^+$  y que  $k(E) \ll k_x$  por lo que la constante de velocidad global resulta ser  $k(E)$ .

En el equilibrio, se considera a  $A^*$  como un producto más de  $A^+$ , es decir, la mitad de los complejos activados que han alcanzado la configuración crítica que los define, revierten

a la molécula excitada. Así

$$k(E) = \frac{1}{2} k_x |A^+|/|A^*| \quad \{2\}$$

Ahora bien, la fracción  $|A^+|/|A^*|$ , correspondiente al equilibrio, vendrá dada, según la mecánica estadística, por el cociente de las densidades de los estados energéticos. Se tiene en cuenta aquí el supuesto de que la energía está distribuida al azar entre los grados de libertad de las especies excitadas. Contrario a esto es la suposición hecha por Slater (60) en su teoría en la que propone que para las moléculas que poseen bastante simetría puede mostrarse que la ortogonalidad de los modos normales de vibración, de las diferentes especies de simetría, no permite que la energía fluya entre ellos. Sin embargo, varios autores han mostrado, usando modelos matemáticos simples, que los movimientos finitos de los átomos provocan una relajación de la condición de ortogonalidad (61). De aquí que la energía pueda fluir muy rápidamente, y que tal velocidad de flujo sea del orden de la magnitud de las vibraciones moleculares. No obstante, existe evidencia experimental de que este fenómeno no debe ser considerado completamente general (62).

La trayectoria de la teoría RRKM siguió un proceso de mejoras de acuerdo con el conocimiento de la estructura molecular y de la capacidad de cálculo de las magnitudes densi-

dad de estados para  $A^*$  y  $A^+$ . Desde cierto tiempo atrás, se sabía que las moléculas poseían modos normales de vibración y de rotación interna. Sin embargo, se conocía muy poco acerca de los valores actuales asignados a ellos.

De aquí que la teoría conocida como RRR usara principalmente la estadística clásica y tuviera en cuenta solo el número de modos vibracionales (osciladores) necesarios para reproducir empíricamente los datos experimentales. La expresión de  $k(E)$  en tal teoría era

$$k(E) = A \left[ \frac{E - E_0}{E} \right]^s \quad \{3\}$$

siendo  $A$  una constante asociada con la velocidad de flujo intramolecular de energía;  $E_0$ , la energía crítica de la reacción y  $s$ , el número de modos. Los  $s$  modos dan, fundamentalmente, un sistema estadístico que proporciona una adecuada dependencia de la velocidad con la energía, al menos para un rango limitado.

Esta teoría ha permanecido de actualidad a causa de la dificultad, en el tiempo, de la mejora de los cálculos. Incluso se ha generalizado la idea de que en una reacción solo están implicados  $s$  grados de libertad. Por otra parte, la teoría ha sido casi invariablemente aplicada a sistemas térmicos en donde la forma de la región de caída queda determinada por un cierto valor de  $s$ .

Sin embargo, en 1955, en plena era de la cromatografía gaseosa, comenzaron a obtenerse mejores resultados cinéticos; la mecánica cuántica estaba bien establecida; las espectroscopías raman o infrarroja proporcionaban información sobre los modos normales de muchas moléculas poliatómicas y muchos autores no estaban satisfechos con la naturaleza empírica del método de obtención de  $\underline{s}$  a partir de los datos experimentales. Además, los experimentos realizados con isótopos no podían ser explicados mediante la estadística clásica (59).

En 1951 Marcus and Rice propusieron que la estadística cuántica debería ser usada con los modos normales y que  $k_x$  quedaría caracterizada como una velocidad en el espacio de fase a través de la región crítica (63) (64).

$$k_x = v/b \quad \{4\}$$

en donde  $v$  es la velocidad y  $b$  representa la extensión de la región crítica.

La velocidad se deduce de la energía cinética,  $E_c$

$$v = (2E_c/m)^{1/2} \quad \{5\}$$

Dicho de otra forma, se trata a uno de los modos normales de vibración como una traslación con energía cinética  $E_c$  que es una parte variable de la energía exceso,  $E^+ = E^* - E_0$ , es decir,  $E^+ \geq E_c \geq 0$ .

La densidad de estos estados traslacionales es

$$\frac{dn}{dE} = 2b/h(2E_c/m)^{1/2} \quad \{6\}$$

y como se trata al sistema según el modelo de la partícula en la caja

$$E_c = n^2 h^2 / 8b^2 m \quad \{7\}$$

Así, el producto de {4} y {6} resulta ser igual a 2h

$$\frac{dn}{dE} (k_x) = 2h \quad \{8\}$$

Por otra parte, si  $N^+(E^+ - E_c)$  es la densidad de estados para el resto del complejo activado, tenemos que

$$k(E) = \frac{1}{h} \frac{\int_0^{E_c} N^+(E^+ - E_c) dE_c}{N^*(E)} \quad \{9\}$$

Pero

$$\int_0^{E_c} N^+(E^+ - E_c) dE_c = \int_{E_{vr}^+=0}^{E^+} P(E_{vr}) \quad \{10\}$$

en donde  $E_{vr}$  representa energía de vibración-rotación.

Por lo tanto, la ecuación {9} resulta ser

$$k(E) = \frac{1}{h} \frac{\int_{E_{vr}^+=0}^{E^+} P(E_{vr}^+)}{N^*(E)} \quad \{11\}$$



El sumatorio en {11}, escrito, con frecuencia, menos explícitamente  $P(E_{vr}^+)$ , es la suma de los números de estados cuánticos vibracional-rotacionales extendida a todos los niveles energéticos cuantizados de energía menor o igual que  $E^+$ . El significado físico de esta magnitud será descrito posteriormente (sección 3.2.).

Se deben introducir dos modificaciones en {11} para obtener la expresión final de  $k(E)$  en la teoría RRKM. La primera de ellas se refiere a las rotaciones adiabáticas, es decir, a aquellos grados de libertad rotacionales que permanecen en el mismo estado cuántico durante la conversión de la molécula excitada a complejo activado, aunque sufren una modificación en su energía a causa de la variación en su momento de inercia. Este cambio en la energía afecta a los otros grados de libertad de la molécula y por lo tanto influirá en el valor de la constante de velocidad  $k(E)$ . El tratamiento ART (65) del proceso a presiones elevadas muestra que en este límite la  $k_\infty$  correcta se obtiene si en la ecuación {11} antepone el factor  $Q^+/Q$  en donde  $Q^+$  y  $Q$  son las funciones de partición para las rotaciones adiabáticas en el complejo activado y molécula excitada respectivamente. Marcus (63) sugirió originalmente que esta misma corrección era razonablemente adecuada aún a bajas presiones. Sin embargo, en trabajos posteriores (64) (66) (67) ha quedado demostrado que se requiere un tratamiento más sofisticado que el seguido en la ART.

La segunda modificación a introducir se refiere a la posibilidad de que una reacción pueda proceder por varios caminos distintos que son, sin embargo, cinéticamente equivalentes, es decir, equivalentes desde el punto de vista energético y de velocidad de reacción. El número de tales caminos suele ser llamado el factor estadístico,  $L^\ddagger$ . Una discusión amplia de ambas modificaciones puede encontrarse en la referencia (68).

La expresión final para  $k(E)$  resulta ser

$$k(E) = L^\ddagger \frac{Q^\ddagger}{Q} \frac{\sum_{E_{vr}^+ = 0}^{E^+} P(E_{vr}^+)}{h N^*(E)} \quad \{12\}$$

que es la expresión generalmente usada en la formulación RRKM.

Paralelamente a Marcus y Rice, Rosenstock y colaboradores propusieron una teoría idéntica para la descomposición de iones (69), conocida como la teoría Quasi Estadística de los espectros de masas. Al contrario que Marcus y Rice, estos autores continuaron con una descripción clásica.

### 3.1.2. Suposiciones de la teoría RRKM

Antes de proceder a la discusión de la aplicación de la teoría RRKM resulta conveniente el plantear y examinar las suposiciones fundamentales que han sido necesarias en la deducción de {12}.

a) Libre intercambio de energía entre osciladores.

La suposición de que la energía "no fijada" de los modos activos es redistribuida estadística y rápidamente significa que cada molécula suficientemente energética se convertirá en productos a menos que se desactive por colisión. Es una suposición bastante menos restrictiva que la asumida en la teoría de Slater, en la que no basta que la molécula contenga una energía suficiente para reaccionar sino que debe de existir una adecuada distribución de la energía antes de que la molécula sea capaz de reaccionar.

Existe evidencia positiva (70) de la suposición de que la energía es redistribuida rápidamente entre todos los modos vibracionales de la molécula en un intervalo de tiempo no mayor que  $10^{-11}$  s. desde la excitación. La mayor parte de estos resultados han sido obtenidos mediante estudios de reacciones unimoleculares de especies activadas químicamente (71) (72) (73) (74) (75).

b) Colisiones fuertes.

La suposición de colisiones fuertes significa que una cantidad de energía relativamente grande ( $\gg kT$ ) es transferida en las colisiones moleculares. Esto implica que los procesos de activación y desactivación se den, fundamentalmente, en un único paso. Es obvio que esta suposición está muy relacionada con la hipótesis de equilibrio. Así mismo, una colisión fuerte

se supone que resulta tan violenta que causa una completa redistribución de las coordenadas y momentos de los átomos en la molécula y que el estado de la molécula después de la colisión no depende en nada del estado anterior a la colisión, estando la probabilidad de que se forme en un estado determinado, de todos los posibles estados de energía apropiada, regida por el azar. No es necesario pues, el considerar los detalles dinámicos de la colisión molecular.

Existe, en efecto, buena evidencia de que la suposición de colisiones fuertes es muy razonable para reacciones térmicas (76) en el rango de temperaturas de los estudios cinéticos convencionales a menos que se trate de moléculas muy pequeñas.

c) La hipótesis de equilibrio.

Esta suposición hecha tanto en la teoría RRKM como en la ART establece que la concentración de complejos activados que "cruzan hacia adelante" es la misma en el estado estacionario que la que habría en el equilibrio total si no ocurriera ninguna reacción.

Esta suposición ha sido defendida en base a diferentes fundamentos (77) (78) (79) (80). De manera más convincente, los cálculos de no-equilibrio muestran que la hipótesis de equilibrio (81) (82) (83) (84) representa una buena aproximación excepto para aquellos casos en donde  $E_0/kT$  sea pequeño ( $<10$ ), en los que la reacción es tan rápida que distorsiona la dis-

tribución de Boltzmann de las moléculas con energías cercanas a la energía crítica.

d) Tiempos de vida al azar.

La teoría RRKM supone (61) que las moléculas excitadas tienen tiempos de vida al azar antes de su disociación unimolecular, y esto implica que el proceso de conversión a complejo activado está gobernado por consideraciones puramente estadísticas y que no hay una particular tendencia de las moléculas excitadas a descomponerse pronto después de su formación, o a existir un determinado tiempo después de la descomposición.

Esta suposición está íntimamente relacionada con las hipótesis anteriormente descritas. En efecto, la activación y desactivación colisional se tratan como procesos estadísticos regidos por el azar. Por lo tanto el proceso de disociación tiene que ser tratado en la misma forma para que la teoría sea consistente. La validez de esta suposición ha sido tratada con extensión (85) (86) (87) (88) (89) y en resumen parece ser adecuada excepto (61) (86) para las moléculas pequeñas (diatómicas y algunas triatómicas) o en los casos en los que  $E_0/kT$  es excepcionalmente bajo.

e) Función continua de distribución de energías.

El tratamiento de la molécula excitada en términos de una energía variable de forma continua, mejor que de forma

cuantizada, parece estar bastante justificada en la mayoría de los casos.

### 3.2. Evaluación de las magnitudes suma y densidad de estados cuánticos moleculares

La aplicación de la teoría RRKM depende en gran manera de la posibilidad de cálculo de las magnitudes  $N(E_{vr}^*)$  para una molécula  $A^*$  y  $[P(E_{vr}^*)]$  para un modelo postulado del correspondiente complejo activado,  $A^\ddagger$ .

En esta sección se utilizarán los símbolos  $E$ ,  $E_{vr}$ , etc. para denotar las energías totales a las que  $N(E)$ ,  $W(E)$ , etc. están calculados, mientras que  $e$ ,  $e_{vr}$ , etc. designarán niveles de energía específicos. La distinción es necesaria para evitar ambigüedades. En el apartado (3.2.1.), se separan las distribuciones de los estados vibracional y rotacional para su tratamiento individual. Si no existen grados de libertad rotacionales en el modelo en cuestión,  $N(E_{vr})$  y  $W(E_{vr})$  se reemplazarán, simplemente, por  $N(E_v)$  y  $W(E_v)$  y se pasa directamente al apartado (3.2.3.). El apartado (3.2.2.) describe el tratamiento de los estados rotacionales sobre la base de una aproximación clásica, suposición que se hará en todos los casos tratados aquí. Los dos siguientes apartados (3.2.3. - 3.2.4.) tratan de las distribuciones de los estados vibracionales y se describen allí dos métodos básicos, de los disponibles, para el cálculo de  $N(E_v)$  y  $W(E_v)$ . Los resultados pueden usarse en conjunción con los de los apartados (3.2.1.) y (3.2.2.) para tratar a los sistemas vibracional-rotacionales. Existen, así mismo, tratamientos combinados más directos que

se tratarán en el apartado (3.2.4.).

### 3.2.1. Separación de los grados de libertad vibracionales y rotacionales.

Consideremos primero la magnitud suma  $W(E_{vr})$ , que es el número total de estados cuánticos vibracional-rotacionales con energías vibracional-rotacionales "no fijada",  $e_{vr}$ , menores que o iguales a  $E_{vr}$ . Tal número puede obtenerse mediante la suma separada de las contribuciones que implican a cada uno de los niveles vibracionales posibles, es decir, a aquellos con  $e_v \leq E_{vr}$ . El número total de estados vibracional-rotacionales correspondientes a un nivel vibracional dado de energía,  $e_v$ , es el número,  $P(e_v)$ , de estados vibracionales de esta energía multiplicados por el número de estados rotacionales posibles, que es el número total de estados rotacionales con energía  $e_r \leq E_{vr} - e_v$  y que designaremos por {13}

$$\sum_{e_r=0}^{e_{vr}-e_v} P(e_r) \equiv W(E_{vr} - e_v) \quad \{13\}$$

De esta forma el número de estados cuánticos vibracional-rotacionales en los que la energía vibracional es específicamente  $e_v$  (y la energía total no excede a  $E_{vr}$ ) es  $P(e_v) W(E_{vr} - e_v)$ , y el número total de estados considerando todos los posibles valores de  $e_v$  viene dado por {14}



$$W(E_{vr}) = \sum_{e_v=0}^{E_{vr}} p(e_v) W(E_{vr} - e_v) \quad \{14\}$$

La magnitud densidad de estados vibracional-rotacionales,  $N(E_{vr})$ , se puede obtener diferenciando {14} con respecto a  $E_{vr}$ , obteniéndose {15}

$$N(E_{vr}) = \sum_{e_v=0}^{E_{vr}} P(e_v) N(E_{vr} - e_v) \quad \{15\}$$

Por último, es conveniente señalar aquí que el tratamiento para una molécula excitada  $A^*$ , se realiza mediante una función de distribución continua {16}, en cuyo caso la expresión {15} se transforma en la {17}

$$N(E_v) = \frac{d}{dE_v} W(E_v) \quad \{16\}$$

$$N(E_{vr}) = \int_{e_v=0}^{E_{vr}} N(e_v) N(E_{vr}-e_v) de_v \quad \{17\}$$

3.2.2. Tratamiento clásico de las distribuciones de estados rotacionales.

#### 3.2.2.1. Rotaciones clásicas

Para rotores que están lo suficientemente excitados como para permitir un tratamiento clásico puede demostrarse (90) que la magnitud suma de estados viene dada por la expre-

si6n {18} en donde  $r = \sum_{i=1}^p di$ .

$$W(E_r) = \sum_{e_r=0}^{E_r} P(e_r) = \frac{Q_r}{\Gamma(1+r/2)} \left( \frac{E_r}{kT} \right)^{r/2} \quad \{18\}$$

En esta ecuaci6n,  $\Gamma(1 + r/2)$  es la funci6n gamma; la suma,  $r$ , de las degeneraciones,  $di$ , de los  $p$  rotores es simplemente el n6mero total de grados de libertad rotaciones implicados. La magnitud  $Q_r$  es la funci6n de partici6n para estos grados de libertad (Ap6ndice III).

De nuevo, la densidad de estados se obtiene por derivaci6n de {18} con respecto a  $E_r$ . El resultado viene dado por {19}

$$N(E_r) = \frac{Q_r}{(kT)^{r/2} \Gamma(r/2)} E_r^{r/2 - 1} \quad \{19\}$$

### 3.2.2.2. Expresiones para $N(E_{vr}^*)$ y $W(E_{vr}^+)$

Se pueden obtener ahora las expresiones necesarias de  $N(e^*)$  y  $\sum P(e_{vr}^+)$ , utilizadas en la teorfa RRKM, empleando el tratamiento cl6sico de las rotaciones activas, sustituyendo las ecuaciones {19} y {18} en las {17} y {14}, respectivamente. Las expresiones que se encuentran vienen dadas por las ecuaciones {20} y {21}

$$N(E_{vr}^*) = \frac{Q_r^*}{(kT)^{r/2} \Gamma(r/2)} \int_{e_v^*=0}^{E_{vr}^*} (E_{vr}^* - e_v^*)^{r/2-1} N(e_v^*) de_v^* \quad \{20\}$$

$$\int_{e_{vr}^+=0}^{E_{vr}^+} P(e_{vr}^+) = \frac{Q_r^+}{(kT)^{r/2} \Gamma(1+r/2)} \int_{e_v^+=0}^{E_{vr}^+} (E_{vr}^+ - e_v^+)^{r/2} P(e_v^+) \quad \{21\}$$

Cuando existen rotaciones activas, la expresión {20} se puede integrar y la {21} se puede sumar empleando valores de la suma y densidad de los estados vibracionales encontrados mediante procedimientos que se discuten en los apartados (3.2.3.) y (3.2.4.). La suma e integración se deben realizar mediante métodos numéricos, aunque, ocasionalmente, se puede realizar una integración analítica de {20}. Este método de combinar las distribuciones de estados vibracionales y rotacionales proporciona un resultado exacto para el modelo rotacional clásico, si se usa la cuenta exacta (apartado 3.2.3.) de los estados vibracionales. La integración numérica es costosa y probablemente sea esta la razón por la que se hayan desarrollado tratamientos aproximados del problema combinado vibracional-rotacional.

### 3.2.3. Cuenta directa de estados vibracionales

En este apartado se describe el método exacto de cuenta directa de la distribución de los niveles vibracionales de

las especies de interés. Se considera la molécula constituida por una serie de osciladores armónicos. Quedará puesto de manifiesto que el método, aunque indispensable a bajas energías, necesita complementarse con métodos aproximados, más rápidos, para su empleo a energías altas, métodos que se describirán en el apartado (3.2.4.).

### 3.2.3.1. El método básico

El método de cuenta directa es conceptualmente muy simple si se tiene claro el significado de la magnitud suma de estados,  $W(E_v)$ . Recordemos que  $W(E_v)$  es el número total de estados con energía no superior a  $E_v$ . Así, el método cuenta todas las posibles combinaciones de los números cuánticos correspondientes a los diferentes modos normales que cumplen con la condición de que la energía vibracional total sea inferior al límite requerido. Operando de manera sistemática se barren las diferentes energías de todos los estados cuánticos de interés.

Son asequibles (91) (92) programas de cálculo escritos en varios lenguajes. En esta tesis se ha confeccionado uno adecuado a una calculadora HP9830 (apartado 3.3.4.). No obstante, aún con la ayuda de computadores rápidos, la cuenta directa representa un camino costoso en tiempo e inadecuado a energías relativamente altas.

### 3.2.3.2. Método del modelo de frecuencias agrupadas

En el tratamiento de moléculas con gran número de grados libertad vibracionales ( $>30$ ) se puede conseguir una considerable reducción en el tiempo de cálculo agrupando artificialmente las frecuencias de vibración en cinco o seis grupos de vibraciones degeneradas, escogidos de manera que la media geométrica de los  $3N-6$  frecuencias permanezca constante. Los resultados obtenidos mediante este procedimiento están muy próximos a los calculados con todo el conjunto de frecuencias sin agrupar. Los cálculos con un menor número de grupos conducen a errores considerables cuando se calcula a energías bajas. Así mismo, se encuentra una considerable economía del tiempo de cálculo cuando se trabaja con el modelo de frecuencias agrupadas pero hay que resaltar que con un menor número de grupos no se gana mucho más. Por lo tanto, el mejor compromiso parece ser el de obtener una agrupación de las frecuencias en cinco o siete grupos artificiales, habiéndose utilizado ampliamente este tipo de modelo en cálculos, con computadores, de  $W(E_v)$ .

### 3.2.3.3. Crítica del método de cuenta directa

Los cálculos con computador son capaces de dar una cuenta exacta de los estados vibracionales de moléculas pequeñas y de modelos simplificados de moléculas mayores a energías no excesivas. En la práctica esto significa que los métodos descritos son válidos para la determinación de  $W(E_v^+)$  en los

sistemas excitados térmicamente, ya que las energías "no fijadas" de la casi totalidad de los complejos activados no son muy altas ( $< 30$  Kcal/mol). Sin embargo, es muy improbable que el método de la cuenta directa sea aplicable a la determinación de  $N(E_V^*)$  en la mayoría de los casos. Las energías que interesan son ahora mucho más altas ( $E^* = E^+ + E_0$ ) y calcular el enorme número de estados implicados es, generalmente, prohibitivo. Así pues, se comprende la necesidad de la utilización de métodos menos laboriosos para la determinación de  $N(E_V^*)$ . Estos métodos se describen en los apartados siguientes.

#### 3.2.4. Tratamiento clásico de los estados vibracionales y aproximaciones semiclásicas deducidas

Una lógica aproximación a la deducción de expresiones sencillas para las magnitudes suma y densidad de estados vibracionales es la de utilizar las expresiones tan conocidas de los sistemas de osciladores armónicos clásicos (apartado 3.2.4.1.) y luego introducir modificaciones que superen los fallos de aquellas, cuando se aplican a sistemas cuantizados. Tales modificaciones conducen a lo que genéricamente se denominan aproximaciones "semiclásicas", aunque el término es usado con frecuencia para designar a una expresión específica de este tipo que se describe en el apartado 3.2.4.2. En el apartado 3.2.4.3. se discute la formulación de Whitten-Rabinovitch que es la más satisfactoria y la utilizada en esta tesis en los cálculos.

los efectuados (sección 3.4.). En el apartado 3.2.4.4. se describe la extensión de la aproximación anterior a los sistemas vibracionales-rotacionales.

#### 3.2.4.1. Tratamiento clásico de las vibraciones armónicas (93) (94)

La aproximación más sencilla a las magnitudes suma y densidad de los estados vibracionales se obtiene mediante el tratamiento de la molécula como un sistema clásico de osciladores armónicos. El tratamiento se realiza teniendo en cuenta que el comportamiento clásico se puede evaluar considerándolo un caso límite del comportamiento cuántico.

Para un sistema cuántico de  $S$  osciladores armónicos de frecuencia  $\nu_i$ , ( $i=1$  a  $S$ ), cada una de las combinaciones posibles de los números cuánticos  $\nu_i$  da lugar a un solo estado cuántico y el número total de estos para todas las energías ( $<E_v$ ) viene dado por la expresión {22}, en donde

$$\sum_{e_v=0}^{E_v} P(e_v) = \sum_{\nu_s=0} \sum_{\nu_{s-1}=0} \dots \sum_{\nu_1=0} 1 \quad \{22\}$$

los sumatorios se toman sobre todos los valores posibles de  $\nu_i$  de manera que la energía vibracional total sea menor o igual a  $E_v$ :

$$\sum_{i=1}^s v_i h v_i < E_v$$

En la aproximación clásica los sumatorios se reemplazan por la integral múltiple {23}

$$\sum_{e_v=0}^{E_v} P(e_v) = \int_{v_s=0}^{v'_s} \int_{v_{s-1}=0}^{v'_{s-1}} \dots \int_{v_1=0}^{v'_1} dv_1 \dots dv_{s-1} dv_s \quad \{23\}$$

en donde los límites superiores,  $v'_n$ , son aquellos que cumplen las condiciones expresadas por {24}

$$\begin{aligned} n = s & \quad v'_s h v_s = E_v \\ n \neq s & \quad v'_n h v_n = E_v - \sum_{i=n+1}^s v_i h v_i \end{aligned} \quad \{24\}$$

La integración de {23} proporciona la expresión {25} para la magnitud suma de estados.

$$W(E_v) \equiv \sum_{e_v=0}^{E_v} P(e_v) \approx \frac{E_v^s}{s! \prod_{i=1}^s h v_i} \quad \{25\}$$

La correspondiente expresión para la magnitud densidad de estados {26} se obtiene, una vez más, diferenciando {25} con respecto a  $E_v$ .



$$N(E_v) = \frac{E_v^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s h\nu_i} \quad \{26\}$$

La utilidad de esta aproximación clásica a bajas energías es nula, llegándose a una buena concordancia con la cuenta exacta solamente para valores muy altos de la energía a la que se calcula, lo que por otra parte era lógico esperar. El error a bajas energías es particularmente evidente en el caso de un sistema sencillo conteniendo  $s$  osciladores degenerados con la misma frecuencia  $\nu$ . Para los niveles de energía iguales a cero y  $h\nu$ , la expresión clásica {25} predice unos valores de  $W(E_v)$  iguales a cero y  $1/s!$ , respectivamente, mientras que los valores correctos son uno y  $(s+1)$ , respectivamente, ya que existe un estado cuántico para  $E_v = 0$  y  $s$  estados para  $E_v = h\nu$ . Se puede mostrar, en efecto, que la aproximación clásica {25} siempre subestimaré el número de estados para un nivel de determinada energía (94), y aunque la magnitud del error decrece conforme se incrementa la energía, esta no llega a ser pequeña hasta que se alcanzan energías muy altas. Por lo tanto, se requieren mejores aproximaciones, siendo estas discutidas en las secciones siguientes.

#### 3.2.4.2. Aproximación semiclásica (Marcus-Rice)

Marcus y Rice sugirieron (95) que ya que un oscilador cuantizado con una energía "no fijada"  $E_v$  posee una energía

vibracional total superior a la estimada clásicamente, por la consideración del término  $E_z$ , energía en el punto cero, tal oscilador cuantizado sería comparable a un oscilador clásico a la energía  $E_v + E_z$ , mejor que a  $E_v$ . De esta manera, las expresiones clásica {25} y {26} se modifican según {27} y {28} para dar lugar a las expresiones "semiclásicas" o de Marcus-Rice.

$$W(E_v) = \frac{(E_v + E_z)^s}{s! \prod_{i=1}^s h\nu_i} \quad \{27\}$$

$$N(E_v) = \frac{(E_v + E_z)^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s h\nu_i} \quad \{28\}$$

Los resultados confirman que este tratamiento da una aproximación más exacta que la expresión clásica {25}, aunque el número de estados para cualquier nivel esté ahora sobreestimado. Este tratamiento semiclásico se ha aplicado en ocasiones a las vibraciones de baja frecuencia de una molécula, aunque empleando un método de cuenta exacta para las frecuencias de alta energía (64). Así pues, este tratamiento semiclásico representa un esfuerzo hacia adelante, pero queda aún lejos de una razonable exactitud (96) (97).

### 3.2.4.3. Aproximación de Whitten-Rabinovitch

Rabinovitch y Diesen (98) sugirieron modificar la expresión semiclásica de Marcus y Rice para  $W(E_v)$  incluyendo un factor de corrección empírica  $\underline{a}$  en el valor de la energía en el punto cero. Así, las expresiones {27} y {28} se transforman según {29} y {30}

$$W(E_v) = \frac{(E_v + aE_z)^s}{s! \prod_{i=1}^s h\nu_i} \quad \{29\}$$

$$N(E_v) = \frac{(E_v + aE_z)^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s h\nu_i} \quad \{30\}$$

Rabinovitch y Current (99) en un principio y Whitten (100), posteriormente, evaluaron el factor  $\underline{a}$  por comparación con la cuenta "exacta". Dichos valores están tabulados (91) (98) (99) (100) y la importancia de esta aproximación depende de la consiguiente capacidad de predicción de los valores de  $\underline{a}$  para los demás casos. En la aproximación dada por Whitten (100) el factor de corrección  $\underline{a}$  viene expresada según {31}, en donde  $\beta$  se define

$$a = 1 - \beta \phi(E') \quad \{31\}$$

como el factor de dispersión de frecuencias, ecuación {32},

y  $\phi(E')$

$$\beta = \frac{\langle v^2 \rangle}{\langle v \rangle^2} \frac{s-1}{s} \quad \{32\}$$

representa una función empírica de  $E'$ , energía reducida ( $= E_v/E_z$ ) ecuación {33}. Los brackets indican que se trata del cálculo del promedio.

$$\begin{aligned} 0.1 < E' < 1.0 \quad \phi(E') &= (5.00E' + 2.73E'^{0.5} + 3.51)^{-1} \\ 1.0 < E' < 8.0 \quad \phi(E') &= \exp(-2.4191 E'^{0.25}) \end{aligned} \quad \{33\}$$

El método de cálculo a seguir utilizando este tratamiento puede resumirse en lo siguiente. Las frecuencias de vibración moleculares se usan para calcular  $\beta$ , ecuación {32}, y  $E_z (= \prod_{i=1}^s 1/2 h\nu_i)$ . Entonces, para una energía "no fijada"  $E_v$ , se calcula el valor de la energía reducida,  $E'$ , y se usa este para obtener  $\phi(E')$ , ecuación {33}, el factor de corrección  $a$ , ecuación {31}, y de aquí  $W(E_v)$ , ecuación {37}. La magnitud densidad de estados se puede obtener directamente de la ecuación {30}, o de una manera más exacta (101), mediante la ecuación {34}.

$$N(E_v) = \frac{(E_v + aE_z)^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s h\nu_i} \left[ 1 - \beta \frac{d\phi(E')}{dE'} \right] \quad \{34\}$$

Los resultados están siempre en muy buena concordancia con la cuenta directa, en aquellos casos en los que la energía reducida  $E' > 1$ , y también, aunque con menor frecuencia, para

energías más bajas. Los errores a bajas energías pueden evitarse, en parte, utilizando un modelo "truncado", es decir, ignorando en el cálculo aquellas frecuencias para las cuales la energía cuántica  $h\nu_i$  es mayor que la energía disponible,  $E_v$ , ya que en estos casos no es posible excitarlas. De esta forma, se recomienda la utilización del método de la cuenta exacta para energías bajas, sobre todo para moléculas grandes ( $S > 30$ ), empleando la aproximación de Whitten-Rabinovitch desde aquellos valores de  $E_v$  para los que exista una buena concordancia entre ambos cálculos.

Se encuentran en la literatura otras aproximaciones (94) (102) (103) (104) (105), pero en ningún caso pueden competir con la simplicidad y facilidad de aplicación que caracterizan al tratamiento hecho por Whitten-Rabinovitch y descrito en este apartado.

#### 3.2.4.4. Aproximación de Whitten-Rabinovitch para los sistemas vibracional-rotacionales

Cuando existen rotaciones activas, se deben considerar estas a la hora de la evaluación de las magnitudes suma y densidad de estados. Whitten y Rabinovitch (100) proponen una expresión analítica, ecuación {35}

$$W(E_{vr}) = \frac{Q_r}{(kT)^{r/2} \Gamma(1+S+r/2)} \frac{S}{\prod_{i=1}^S h\nu_i} (E_{vr} + aE_z)^{S+r/2} \quad \{35\}$$

en donde el parámetro  $\beta$  se redefine como se expresa en la ecuación {36}

$$\beta = \frac{S-1}{S} \frac{S+r/2}{S} \frac{\langle v^2 \rangle}{\langle v \rangle^2} \quad \{36\}$$

y  $Q_r$  es la función de partición para los  $r$  grados de libertad de las rotaciones activas.

La magnitud densidad de estados se obtiene, ecuación {37}, una vez más, diferenciando la ecuación {35} con respecto a  $E_{vr}$ .

$$N(E_{vr}) = \frac{Q_r(E_{vr} + aE_z)^{s+r/2-1}}{(kT)^{r/2} \Gamma(S+r/2) \prod_{i=1}^s h\nu_i} \left[ 1 - \beta \frac{d\phi(E')}{dE'} \right] \quad \{37\}$$

Los resultados que se obtienen con las ecuaciones {35} y {37} han sido examinados en un cierto número de casos (101) y (106) y todo hace suponer que se trata de una buena aproximación para un amplio rango de modelos.

### 3.3. Aplicación numérica de la teoría RRKM

#### 3.3.1. Formulación de los parámetros de Arrhenius de una reacción a presiones elevadas

Antes de considerar en detalle la selección de un modelo para la reacción, es necesario establecer las relaciones que existen entre las propiedades numéricas asignadas a la molécula reactante y al complejo activado y los parámetros de Arrhenius de la reacción a presiones altas, ya que, de manera casi constante, se escoge el modelo de complejo activado tal que reproduzca el valor experimental a altas presiones del factor preexponencial,  $A$ , de la ecuación de Arrhenius (factor de frecuencia). Por otra parte, el valor de la energía crítica,  $E_0$ , del proceso en cuestión puede también calcularse a partir del correspondiente valor experimental a presiones altas,  $E_\infty$ .

##### 3.3.1.1. Expresión para la energía de activación, $E_\infty$

La energía de activación  $E_\infty$  viene definida mediante la expresión de Arrhenius, ecuación {38}. Como a presiones elevadas la teoría RRKM se reduce (107) a la

$$d \ln k_\infty / dT = E_\infty / RT^2 \quad \{38\}$$

teoría de velocidades absolutas, ART, la expresión de la constante de velocidad,  $k_\infty$ , vendrá dada por la ecuación {39}, en

donde  $Q^+$  y  $Q_A$  son las funciones

$$k_{\infty} = L^{\ddagger} \frac{kT}{h} \frac{Q^+}{Q_A} \exp \{-E_0/RT\} \quad \{39\}$$

de partición por unidad de volumen y mol y referidas a su nivel vibracional cero, del complejo activado y molécula reactante, respectivamente. Mediante la sustitución de la ecuación {39} en la {38}, se obtiene la expresión {40} de la energía de activación a presiones elevadas,  $E_{\infty}$ , en donde el término  $RT$

$$E_{\infty} = E_0 + RT + \langle E^+ \rangle - \langle E \rangle \quad \{40\}$$

puede identificarse con la energía traslacional promedio del complejo activado a lo largo de la coordenada de reacción en el máximo de la superficie de energía potencial;  $\langle E^+ \rangle$ , representa la energía interna molar promedio del complejo activado en sus otros grados de libertad, referida a su estado fundamental vibracional-rotacional y  $\langle E \rangle$ , representa la misma magnitud de la molécula reactante con igual nivel de referencia.

### 3.1.2. Expresión para el factor de frecuencia, $A_{\infty}$

La ecuación de Arrhenius puede escribirse también en la forma dada por {41}. Mediante la sustitución en ella de las ecuaciones {39} y {40}, se obtiene la expresión {42} para el

$$\ln A_{\infty} = \ln k_{\infty} + E_{\infty}/RT \quad \{41\}$$

factor de frecuencia,  $A_{\infty}$ , en donde  $\Delta S^{\ddagger}$  es la entropía de acti



$$\ln A_{\infty} = \ln |L^{\ddagger} kT/h| + \Delta S^{\ddagger}/R+1 \quad \{42\}$$

vación para un camino dado de la reacción, calculada como la diferencia entre las entropías del complejo activado y molécula reactante, respectivamente.

### 3.3.1.3. Expresión para la constante de velocidad, $k_{\infty}$

La expresión de la constante de velocidad a presiones elevadas,  $k_{\infty}$ , se obtiene, finalmente, mediante la sustitución en la ecuación {41}, de las ecuaciones {40} y {42}. La expresión que resulta viene dada por la ecuación {43}.

$$\ln k_{\infty} = \ln |L^{\ddagger} kT/h| + \Delta S^{\ddagger}/R - E_0/RT - |\langle E^{\ddagger} \rangle - \langle E \rangle|/RT \quad \{43\}$$

### 3.3.2. Determinación de un modelo para la reacción

Para llevar a cabo el cálculo de la constante de velocidad unimolecular en función de la presión se necesita establecer primero los modelos de la molécula A y del complejo activado  $A^{\ddagger}$ . Los parámetros necesarios para el modelo de A son los detalles de los grados de libertad internos (es decir sus vibraciones y rotaciones internas), los momentos de inercia del conjunto de la molécula y su diámetro de colisión. Estos datos se pueden obtener, en principio, de las medidas experimentales, y pueden encontrarse en la bibliografía o ser estimados con una razonable seguridad mediante procedimientos em-

píricos. Se pueden especificar los mismos parámetros (excepto el diámetro de colisión) del complejo activado  $A^+$ , aunque, por razones obvias, no existe en este caso la posibilidad de determinación experimental. El apartado 3.3.2.1. trata de la clasificación general de los complejos activados en "rígidos" o "laxos", lo que es un prerequisite para cualquier consideración cuantitativa. El apartado 3.3.2.2. describe el procedimiento más utilizado en la especificación de un modelo siendo aquel que seleccione empíricamente las propiedades del complejo de manera que reproduzca correctamente los valores experimentales de  $\Delta S^\ddagger$  y  $A_\infty$ .

#### 3.3.2.1. Tratamiento de los grados de libertad de rotación

El primer paso en la selección de un modelo consiste en decidir cuantos grados de libertad rotacionales se incluirán en los modelos de  $A$  y  $A^+$ , y cuales de estos grados de libertad se considerarán activos. Las rotaciones externas del reactante y complejo y complejo se incluyen, en principio, siempre. Un cambio en el número de grados de libertad de rotación interna, al pasar de  $A$  a  $A^+$ , está asociado frecuentemente con un modelo consistente con un factor  $A$  anormalmente alto o bajo (108), debido a que la densidad de estados rotacionales es normalmente muy superior a la densidad de estados vibracionales (a energías adecuadas) y la entropía asociada es

por lo tanto más alta. Hay que señalar que el cambio de un grado de libertad rotacional de adiabático a activo (sin cambiar el número de rotación) no tiene efecto en el factor  $A$  (109) (la función de partición para la reacción permanece inalterada). Por consiguiente la magnitud de  $A$  proporciona una guía acerca de un posible cambio en el número de grados de libertad de rotación, pero no sobre el carácter activo de la rotación.

Cuando se escoge el número de rotaciones que se han de incluir puede ser de utilidad el considerar si el complejo va a ser rígido o laxo. Un complejo laxo es aquel en el que existe uno o varios grados de libertad de rotación interna que no están presentes en la molécula reactante. Estos complejos se postulan normalmente para explicar factores  $A$  altos. Por otra parte, un complejo rígido es aquel que no posee rotaciones internas diferentes a las que puede haber en la molécula reactante. Se postulan, con frecuencia, para las reacciones que implican la ruptura y creación simultánea de enlaces.

Por último, se deben clasificar a las rotaciones en activas o adiabáticas. Todas las rotaciones internas se considerarán activas; este es un postulado razonable que ha proporcionado resultados en buen acuerdo con los datos experimentales. Las rotaciones externas se tratan usualmente como adiabáticas, aunque en ocasiones existe motivo para suponer que hay

un fuerte acoplamiento de una de ellas con los grados de libertad de rotación interna y por lo tanto se tomará como activa (89) (110).

### 3.3.2.2. Tratamiento empírico para la determinación del complejo activado

Como ya se ha indicado anteriormente las propiedades del complejo activado se establecen de manera que los resultados experimentales, para  $\Delta S^\ddagger$  y  $A_\infty$ , se reproduzcan correctamente. En este procedimiento, al cociente de funciones de partición  $Q_1^+/Q_1$  de las rotaciones adiabáticas (externas) se le suele dar, arbitrariamente, un valor igual a la unidad. Esto es bastante razonable para el caso de una reacción que transcurre a través de un complejo activado rígido ya que el complejo no diferirá demasiado, en tamaño, de la molécula reactante. De todas formas (ver Apéndice V) para que  $\Delta S^\ddagger$  resulte afectado se deberán producir sustanciales cambios en el tamaño molecular.

La entropía de activación para un camino dado de reacción,  $\Delta S^\ddagger$ , se obtiene del dato experimental  $A_\infty$ , mediante la ecuación {42}, restando si fuera necesario el término  $R \ln(Q_1^+/Q_1)$  para dar la contribución vibracional,  $\Delta S_V^\ddagger$ , a la entropía de activación. Las frecuencias de vibración de la molécula se conocen normalmente, y se puede calcular la entropía

vibracional,  $S_v(A)$ , del reactante a la temperatura de reacción seleccionada. La entropía rotacional correspondiente a los grados de libertad de rotación interna,  $S_{r_i}$ , se puede calcular de acuerdo con las expresiones recogidas en el Apéndice III.

De esta forma, el modelo de complejo activado escogido será uno tal que cumpla con la ecuación {44}. Uno de los modos normales de vibración en la molécula reactante se corresponde

$$S_{v,r_i}(A^+) = S_{v,r_i}(A) + \Delta S^\ddagger \quad \{44\}$$

con la traslación sobre la coordenada de reacción en el complejo activado por lo que desaparece como tal vibración en éste. Los restantes modos normales se ajustan por el procedimiento de ensayo y error, hasta que se reproduzca el valor de  $S_v(A^+)$  calculado a partir del correspondiente a  $S_{v,r_i}(A^+)$  mediante la sustracción de la contribución rotacional interna,  $S_{r_i}(A^+)$ .

### 3.3.2.3. Sensibilidad de los cálculos RRKM a la naturaleza del modelo

Numerosos autores coinciden en afirmar que los resultados de los cálculos RRKM son prácticamente insensibles a la naturaleza del modelo usado para el complejo activado. Los resultados obtenidos en esta tesis para la descomposición unimolecular de buteno-1 excitado vibracionalmente (apartado 3.4.2.2.) están plenamente de acuerdo con esta conclusión. Los cam

bios en las frecuencias de vibración, factor estadístico, momentos de inercia de las rotaciones adiabáticas o en el número de las rotaciones activas, no originarán cambios significativos en los cálculos realizados.

Sin embargo, existen dos características del modelo para las que los resultados del cálculo RRKM son sensibles. La primera de ellas es la constante de velocidad de desactivación colisional  $\lambda Z$ , en donde  $Z$  es el número de colisiones que está relacionado con la frecuencia de colisiones,  $\omega$ , mediante la expresión {45}, siendo  $p$  la presión del sistema en Torr.

$$\omega = \lambda Z p \quad \{45\}$$

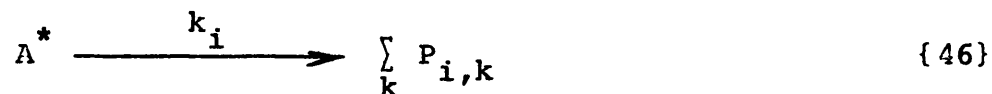
Muchos autores introducen diferentes valores de  $\lambda$ , comprendidos entre 0.1 y 1, para lograr una reproducción de los datos experimentales. En esta tesis se muestra esta dependencia en el tratamiento de la isomerización unimolecular de metilciclopropano (apartado 3.4.2.4.). Estrictamente, un fallo en la hipótesis de las colisiones duras requiere un tratamiento más sofisticado que la simple introducción de un coeficiente,  $\lambda$ , pero es evidente que esta clase de corrección resulta adecuada para muchos propósitos. La segunda característica del modelo, que influye sobre los resultados de los cálculos RRKM, radica en la elección de los valores experimentales de  $A_{\infty}$  y  $E_{\infty}$ , a partir de los cuales se determina el modelo de complejo activado. Una fuente de error surge de la dificultad de obtener

verdaderos valores a presiones elevadas de los parámetros  $A$  y  $E$ . Así, los valores incorrectos de  $A_{\infty}$  y  $E_{\infty}$  pueden ser la causa de las dificultades que se observan a la hora de intentar reproducir los valores experimentales.

Resumiendo, parece claro que la selección de un modelo de complejo activado no es una operación crítica. Se pueden variar ampliamente las características del modelo sin que se aprecien cambios significativos en los resultados del cálculo, siempre y cuando los diferentes modelos continúen reproduciendo correctamente los parámetros de Arrhenius a presiones elevadas. Los únicos cambios con posibilidad de afectar a los resultados son la relajación de la hipótesis de colisiones duras y la alteración de los valores numéricos de los parámetros de Arrhenius con los que se determinaron los modelos de complejo activado.

### 3.3.3. Deducción de la expresión de la constante de velocidad promedio

Si se considera un sistema tal que {46} por el que la especie excitada,  $A^*$ , se descompone o se isomeriza unimolecularmente, existirá una función de distribución de energías,



$f(E)$ , sobre  $A^*$  que determinará la probabilidad de que una mo-

lícula cualquiera, A, de la especie excitada, A\*, posea una energía  $E \pm dE$ . Se designará por  $k_i(E)$  a la probabilidad, por unidad de tiempo, de que una molécula dada, con energía  $E \pm dE$ , se transforme unimolecularmente según el proceso i-ésimo. La concentración instantánea de las moléculas con energía  $E \pm dE$ ,  $A(E,t)$  viene dada por la expresión {47}, en la que  $A(E,0)$  es la concentración a  $t=0$  de las moléculas con energía  $E \pm dE$ .

$$A(E,t) = A(E,0) e^{-\sum_i k_i(E)t} \quad \{47\}$$

Por otra parte, la velocidad de formación instantánea de un producto cualquiera,  $P_{i,k}^E$ , que proviene de la transformación de una molécula con energía  $E \pm dE$ , está dada por la ecuación {48}

$$\frac{dP_{i,k}^E(t)}{dt} = k_i(E) A(E,t) \quad \{48\}$$

y la concentración final de  $P_{i,k}$  se calculará según {49}. Introduciendo en {49} la ecuación {47} y teniendo en cuenta la

$$P_{i,k} = \int_0^\infty \int_0^T k_i(E) A(E,t) dE dt \quad \{49\}$$

definición de la función de distribución de energías,  $f(E)$ , se encuentra que la concentración final de  $P_{i,k}$  viene dada por la ecuación {50}, en donde A es la concentración inicial de la especie excitada, A\*.



$$P_{i,k} = A \int_0^{\infty} k_i(E) \frac{1 - e^{-\sum_i k_i(E) T}}{\sum_i k_i(E)} f(E) dE \quad \{50\}$$

Por otra parte, la concentración final de producto  $P_{i,k}$  que se forma a partir de  $A^*$  según un proceso unimolecular, viene dada por la conocida expresión {51}. Por lo tanto, para un sistema

$$P_{i,k} = k_i \exp \int_0^T A^*(t) dt \quad \{51\}$$

reactivo tal que {46}, se pueden escribir las expresiones {52} y {53}, deducidas de las {50} y {51}

$$\frac{k_i \exp}{\sum_i k_i \exp} = \int_0^{\infty} \frac{k_i(E)}{\sum_i k_i(E)} f(E) dE \quad \{52\}$$

$$\frac{k_i \exp}{k_j \exp} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{k_i(E)}{\sum_i k_i(E)} f(E) dE}{\int_0^{\infty} \frac{k_j(E)}{\sum_i k_i(E)} f(E) dE} \quad i=1, \dots, j, \dots, n \quad \{53\}$$

Estas expresiones {52} y {53} permiten el cálculo de la constante de velocidad experimental de un proceso, si se conoce una de ellas o la suma de todas ellas.

Un caso particular de gran interés es aquel en el que el proceso  $i = j$  es un proceso de desactivación colisional, es decir,  $k_j \text{ exp} \equiv \omega$ , que es la llamada frecuencia de colisiones. De esta manera, la ecuación {53} se transforma en la {54}, y si se acepta la suposición, frecuentemente utilizada en la

$$\frac{k_i \text{ exp}}{\omega} = \frac{\int_{E_0}^{\infty} \frac{k_i(E)}{\sum_{i \neq j} k_i(E) + \omega(E)} f(E) dE}{\int_0^{\infty} \frac{\omega(E)}{\sum_{i \neq j} k_i(E) + \omega(E)} f(E) dE} \quad \{54\}$$

bibliografía, de que la frecuencia de colisiones de las especies que colisionan es independiente del contenido en energía interna de estas, la ecuación {54} se transforma en la más simplificada {55}

$$k_i \text{ exp} = \frac{\int_{E_0}^{\infty} \frac{k_i(E)}{\sum_{i \neq j} k_i(E) + \omega} f(E) dE}{\int_0^{\infty} \frac{1}{\sum_{i \neq j} k_i(E) + \omega} f(E) dE} \quad \{55\}$$

En aquellos sistemas en los que  $i = 1$ ,  $i \neq j$ , pueden comprobarse fácilmente las ecuaciones {56} y {57} correspondientes a los límites de alta y baja presión en el sistema, en donde los brackets indican promedio.

$$(k_{\text{exp}})_{P \rightarrow 0} = \langle 1/k(E) \rangle^{-1} \quad \{56\}$$

$$(k_{\text{exp}})_{P \rightarrow \infty} = \langle k(E) \rangle \quad \{57\}$$

El cociente de ambas ecuaciones {56} y {57} es una medida de la amplitud de la distribución de energías sobre  $A^*$ , ya que si las moléculas excitadas vibracionalmente se han pro

$$(k_{\text{exp}})_{P \rightarrow \infty} / (k_{\text{exp}})_{P \rightarrow 0} = \langle k(E) \rangle \langle 1/k(E) \rangle \quad \{58\}$$

ducido en una manera monoenergética, el cociente {58} deberá poseer un valor próximo a la unidad. Por el contrario, si existe una dispersión de energías, las moléculas con menor excitación contribuirán mayormente a {56}, en tanto que  $k_{\text{exp}}$  disminuirá conforme la presión se reduzca, por lo que el cociente {58} será mayor que la unidad.

En los cálculos que se efectúan en los apartados siguientes, se ha considerado siempre a la función de distribución de energías como una función gaussiana, ecuación {59}, siendo esta suposición una aproximación muy razonable (111)

$$f(E) = (1/\sigma\sqrt{2\pi}) \exp \left| -0.5(E_{\text{MP}} - E)^2/\sigma^2 \right| \quad \{59\}$$

al problema. Existirán, pues, dos parámetros a calcular, la energía más probable de la distribución,  $E_{\text{MP}}$ , y el factor de dispersión de ésta,  $\sigma$ , para determinar a la función de distribución de energías. Tales parámetros se fijarán de manera que

los valores de las constantes de velocidad calculadas mediante {55} coinciden, para todo el rango de presiones, con las encontradas experimentalmente.

Las constantes de velocidad dependientes de la energía,  $k(E)$ , se calcularán mediante la ecuación {42} de la teoría RRKM, sección 3.1., previa evaluación de las magnitudes suma y densidad de estados vibracionales rotacionales (sección 3.2.)

#### 3.3.4. Programa de cálculo

En la ejecución de los cálculos se ha empleado un programa de cálculo escrito en BASIC para determinar las constantes de velocidad RRKM, constantes de velocidad unimolecular promedio y función de distribución de energías, de acuerdo con lo expuesto en los apartados anteriores. La estructura del programa es la siguiente:

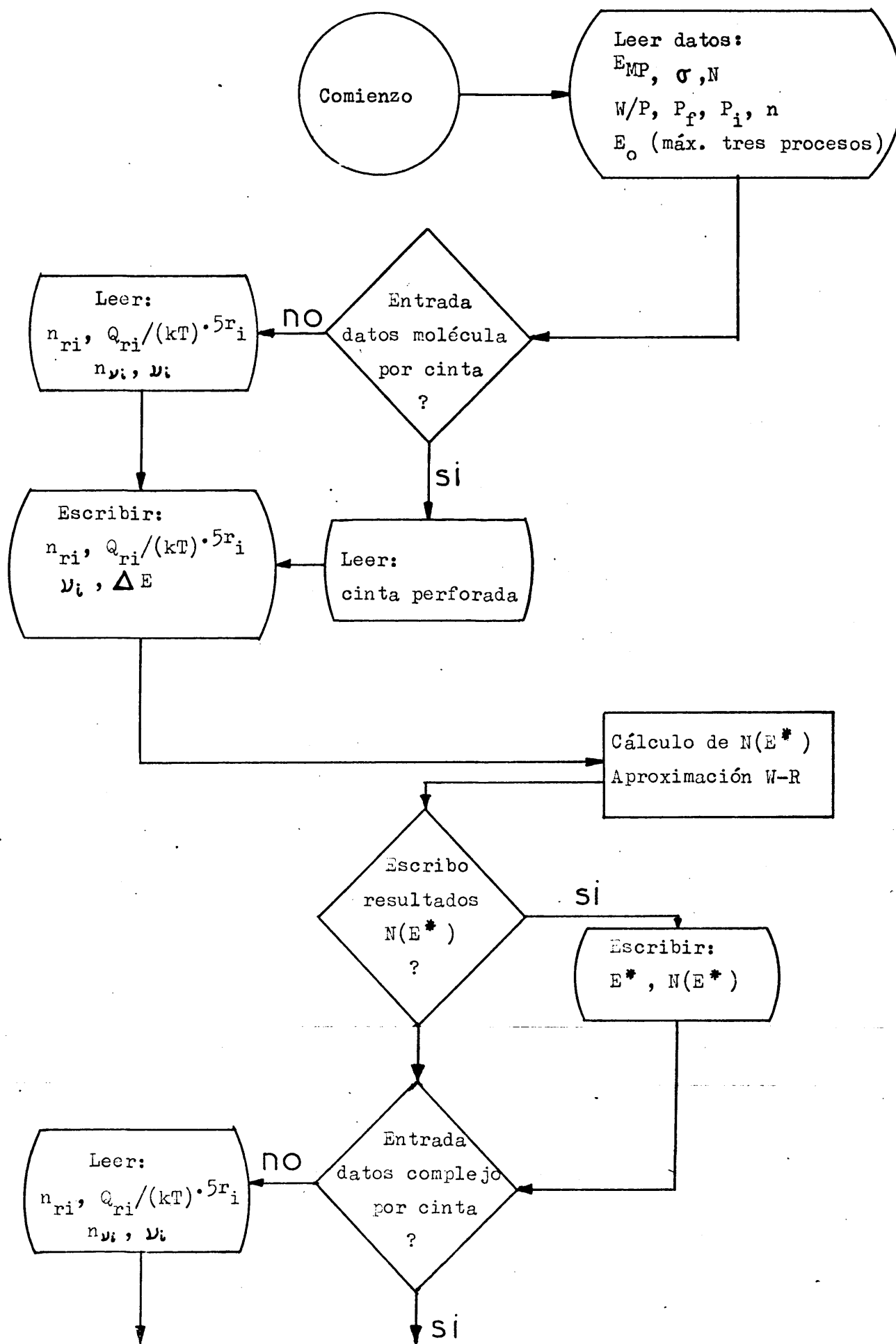
- a) programa principal, con la lectura y escritura de datos y llamadas a las subrutinas suma, densidad de estados vibracionales-rotacionales y constante de velocidad unimolecular promedio.
- b) subrutina de cálculo de la magnitud densidad de estados vibracionales rotacionales (aproximación de Whitten-Rabinovitch, apartados 3.2.4.3. y 3.2.4.4.)
- c) subrutina de cálculo de la magnitud suma de estados vibracionales-rotacionales (aproximaciones de Whitten-Rabinovitch, apartados 3.2.4.3. y 3.2.4.4.)

- d) subrutina de cálculo de la constante de velocidad unimolecular promedio.

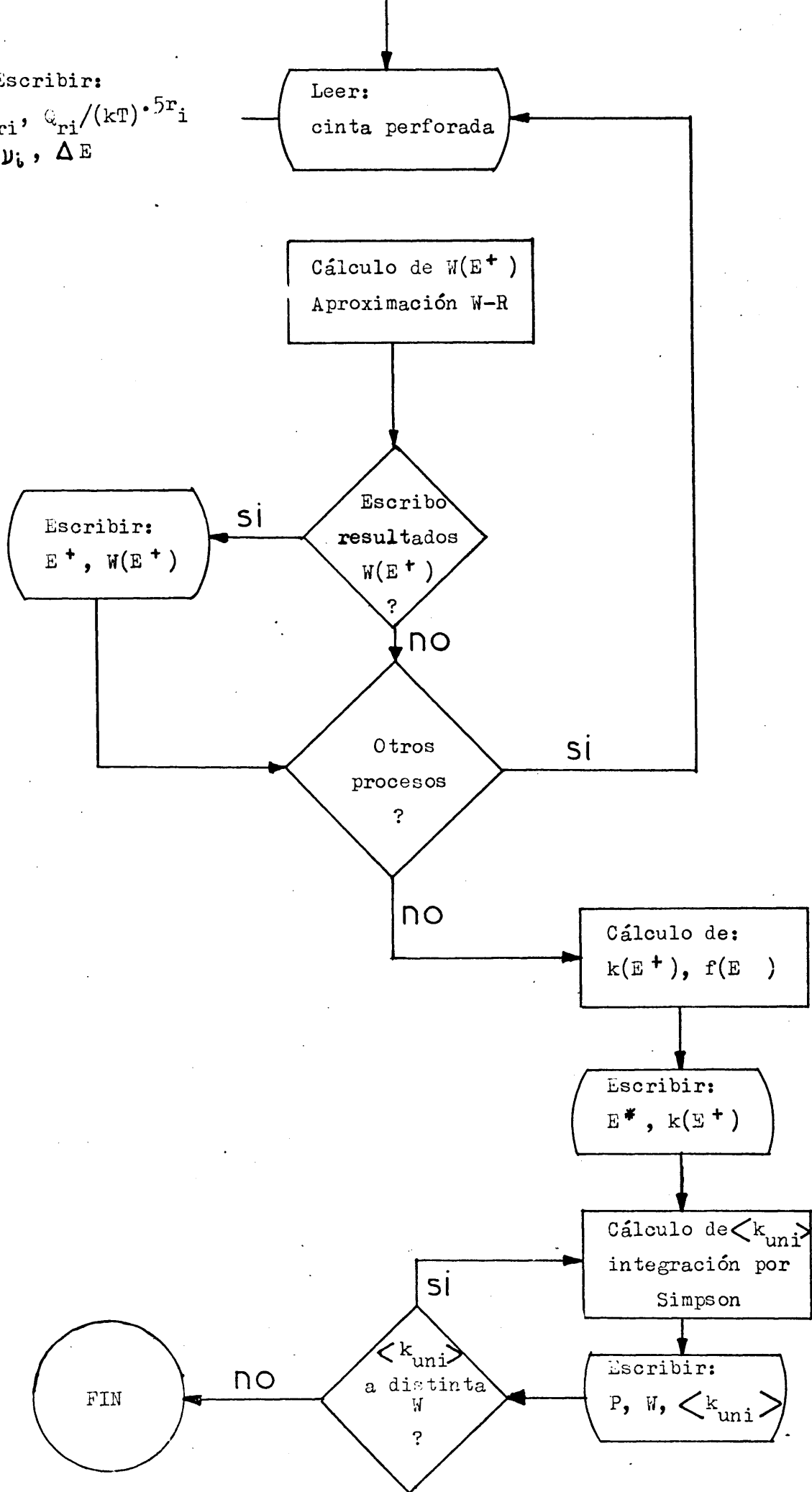
El programa de cálculo presenta dos opciones en el modo de adquisición de los datos: automático (mediante cinta perforada) y manual.

En su forma actual, permite el cálculo de la constante de velocidad unimolecular promedio de un determinado proceso en un sistema en el que se produzcan simultáneamente otras dos reacciones, además de la correspondiente a la desactivación colisional.

El diagrama de flujo del programa de cálculo es el siguiente:



Escribir:  
 $n_{ri}, Q_{ri}/(kT) \cdot 5^{r_i}$   
 $v_i, \Delta E$



El significado de los símbolos empleados es el siguiente:

$E_{MP}$  = energía más probable de la distribución de energías

$\sigma$  = factor de dispersión o desviación standard de la distribución de energías

$N$  = número de valores de  $k(E^+)$  a calcular

$\omega/P$  = frecuencia de colisiones por unidad de presión

$P_f$  = presión final

$P_i$  = presión inicial

$n$  = número de valores de  $\langle k_{uni} \rangle$  a calcular

$E_0$  = energía crítica de la reacción considerada

$n_{r_i}$  = número de rotores libres internos

$Q_{r_i}$  = función de partición para los rotores libres internos

$r_i$  = número de grados de libertad de rotación libre interna

$n_{v_i}$  = número de grados de libertad de vibración

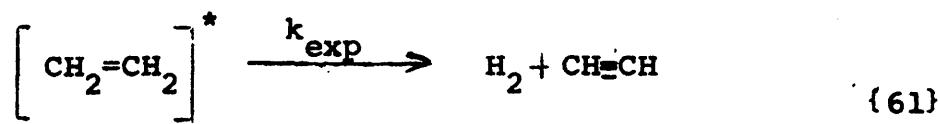
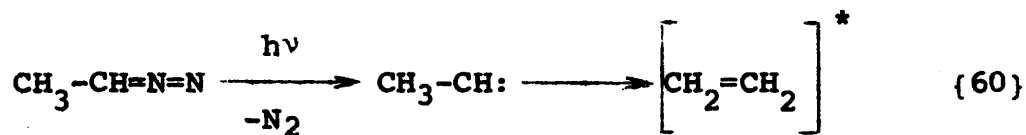
$\nu_i$  = número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) del grado de libertad vibracional  $i$ -ésimo.



### 3.4. Tratamiento RRKM de los procesos fotoquímicos secundarios en las fotólisis de diazoalcanos y diazirinas alifáticas.

#### 3.4.1. Diazoetano

El mecanismo de la fotodescomposición de diazoetano (112) puede resumirse en las ecuaciones {60} y {61}



La formación de carbenos a partir de diazocompuestos parece ser un proceso permitido (sección II) y los alquilcarbenos se convierten en las correspondientes olefinas prácticamente sin barrera de energía (20) (21).

#### 3.4.1.1. Constantes de velocidad experimentales para la descomposición unimolecular de etileno

Las moléculas de etileno excitado vibracionalmente pueden perder su exceso de energía mediante colisiones con el baño de moléculas y alcanzar así el equilibrio térmico o bien sufrir descomposición unimolecular para dar hidrógeno y acetileno. La constante de velocidad para la eliminación puede expresarse como {63}

$$k_{\text{exp}} = \omega \frac{[\text{H}_2]}{[\text{CH}_2=\text{CH}_2]} = \omega \frac{[\text{CH}\equiv\text{CH}]}{[\text{CH}_2=\text{CH}_2]} \quad \{63\}$$

en donde  $\omega$ , frecuencia de colisiones, se calcula de acuerdo con las expresiones dadas en el apéndice I y los parámetros necesarios se especifican en la tabla 10. El valor encontrado fue  $\omega/p = 2.71 \times 10^7$  colisiones  $\text{seg}^{-1} \text{Torr}^{-1}$ .

A partir del valor calculado de  $\omega$  y de los datos sobre las concentraciones de los diferentes especies pertenecientes al sistema de reacción que se estudia, mostradas en la tabla 11, se calculan los distintos valores de la constante de velocidad experimental por la descomposición unimolecular de etileno para formar acetileno e hidrógeno. Los valores encontrados se consignan en la tabla 11.

#### 3.4.1.2. Función de distribución de energías para las moléculas de etileno excitadas

La de distribución de energías,  $f(E)$ , se ha evaluado de acuerdo con la ecuación {55}, mediante el programa descrito en el apartado (3.3.4). El cálculo de las constantes de velocidad teóricas (RRKM), que se incluyen en el programa, necesita de la evaluación de las magnitudes suma y densidad y por consiguiente del establecimiento de los modelos de molécula reactante y complejo activado, respectivamente, tal como se expuso en la sección (3.2).

#### 3.6.1.2.1. Elección de modelos

Se procederá según lo descrito en el apartado (3.3.2). Así el modelo de complejo activado elegido será aquel que reproduzca los parámetros de Arrhenius experimentales para la descomposición de etileno. Desafortunadamente no existen datos de fiar en la bibliografía y el valor estimado por Benson (113) lleva aso-

ciado consigo un valor de la entropía de activación demasiado negativo ( $\Delta S^\ddagger \approx 3.3 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) Se procederá a evaluar dos modelos, modelo A que reproduce los parámetros de Benson y modelo B que es el que reproduce la constante de velocidad de Benson a 1.400 K. Los datos necesarios para el cálculo y la asignación de frecuencias de ambos modelos de complejos activados y de molécula reactante se dan en las tablas 12 y 13.

#### 3.4.1.2.2. Cálculo de la energía crítica. $E_0$ .

Establecidos en la reacción anterior los modelos de complejos activados y molécula reactante, respectivamente, se procede a la evaluación de la energía crítica, ecuación 40 (energía de activación a 0 K),  $E_0$ , para la descomposición unimolecular de etileno excitado vibracionalmente. Los valores encontrados para cada uno de los modelos han sido 84.4 y 90 Kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### 3.4.1.2.3. Determinación de $f(E)$

Si se supone que  $f(E)$  en la ecuación {55} es una gaussiana tenemos entonces que para un modelo dado solo existen dos parámetros a ajustar para reproducir los valores de las constantes de velocidad experimentales, calculados en el apartado 3.4.1.1.,. Tales parámetros son la energía más probable de la distribución,  $E_{MP}$ ; y el factor de dispersión de la distribución,  $\sigma$ . Las curvas teóricas que mejor reproducen los resultados experimentales se dibujan en la figura 5.

De esta forma las funciones de distribución de energía encontradas para los modelos resultan ser:

	<u><math>E_{MP}/\text{Kcal mol}^{-1}</math></u>	<u><math>\sigma/\text{Kcal mol}^{-1}</math></u>
modelo A	85	9
modelo B	90	6

#### 3.4.1.3. Partición de la energía en la fotólisis de diazoetano

La partición de la energía en la fotólisis de diazoetano se ha calculado conforme a lo descrito en el apéndice II. Los datos de los calores de formación están recogidos en la tabla 14. La tabla 15 muestra la distribución de la energía absorbida en los experimentos de fotólisis del diazoetano. La energía promedio absorbida en estos experimentos resultó ser igual a  $65.6 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , siendo el calor de reacción para la ruptura del diazoetano en metilcarbeno y nitrógeno igual a  $-4.4 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . Así pues, la energía máxima disponible para la partición resulta ser  $61.2 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . La energía interna que posee el metilcarbeno será igual a la energía más probable,  $E_{MP}$ , que poseen las moléculas de etileno menos el calor de reacción para la reordenación intramolecular de metilcarbeno e etileno. El valor encontrado de la energía interna ha sido de  $30.6$  y  $35.6 \text{ Kcal mol}^{-1}$  para los modelos A y B, respectivamente. Por último, los porcentajes de energía que se lleva el metilcarbeno en la fotólisis de diazoetano resultaron ser:

<u>Modelo</u>	<u>%</u>
A	50
B	58

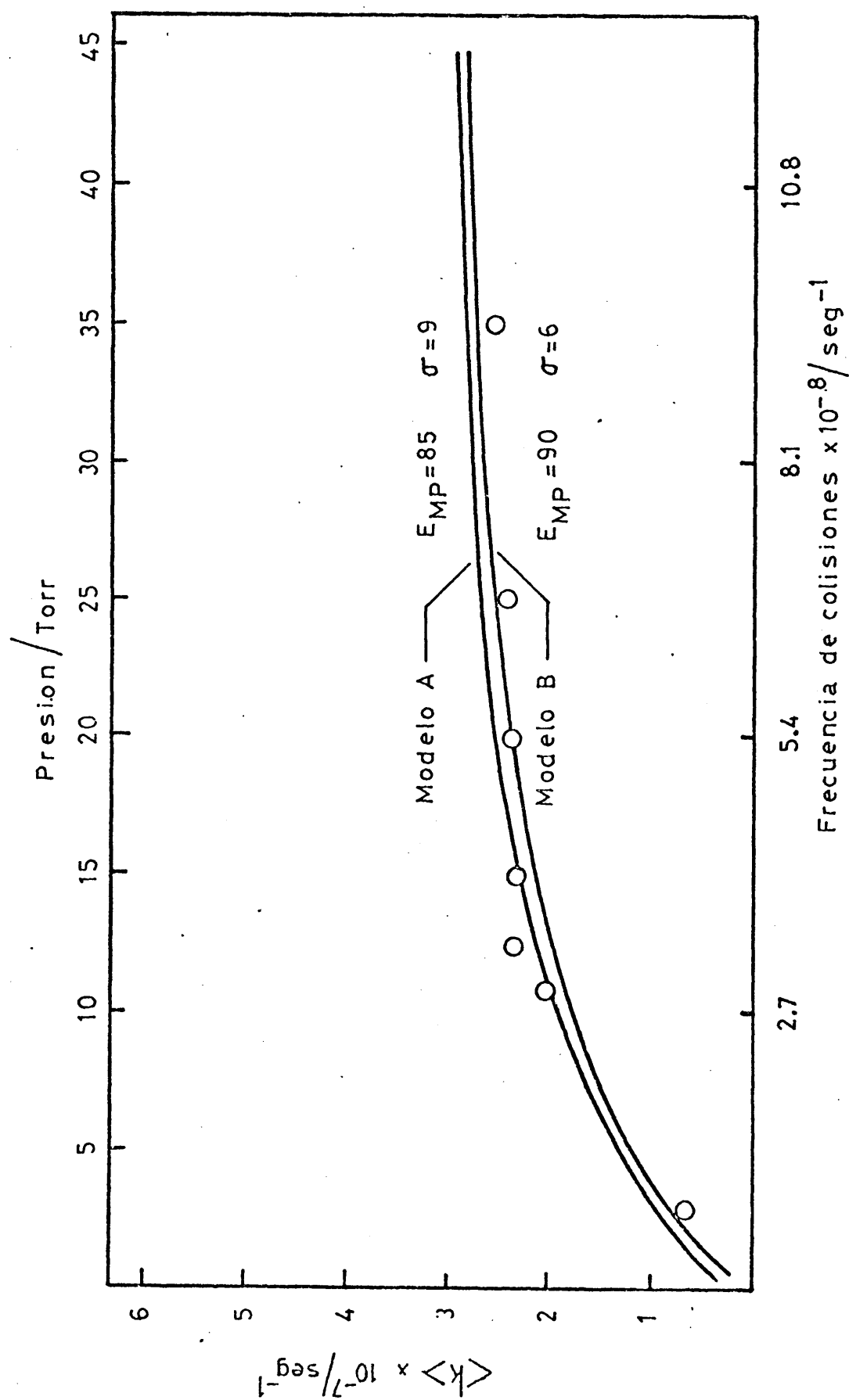


Figura 5.- Representación de las constantes de velocidad para la eliminación de  $\text{H}_2$  del etileno, producido en la fotólisis de diazoetano, frente a la frecuencia de colisiones y la presión. Las curvas calculadas representan los resultados para una de las series del cálculo RRKM.  $\circ$ , puntos experimentales.

Tabla 10

Parámetros empleados en los cálculos de las frecuencias de colisiones

	$(\epsilon/k)/K$	$10^8 \sigma/cm$
Diazoetano <sup>a</sup>	400	6.5
Diazo-n-butano <sup>a</sup>	400	7.7
Metildiazitina <sup>a</sup>	400	6.5
3,3'-Dimetildiazirina <sup>a</sup>	400	7.1
3-t- Butildiazirina <sup>a</sup>	400	7.7
Etileno <sup>b</sup>	205	4.23
Buteno-1 <sup>c</sup>	310	5.09
Metilciclopropano <sup>d</sup>	300	5.4
1,1'-Dimetilciclopropano <sup>e</sup>	300	6.0
Nitrógeno <sup>b</sup>	92	3.68

a) Valores estimados; la contribución de cada grupo metilo a  $\sigma$  se ha tomado igual a 0.6 (referencia 126) ; b) referencia 126 ; c) referencia 127 ; d) referencia 117 ; e) estimado del metilciclopropano con la contribución de cada grupo metilo igual a 0.6.

Tabla 11

Valores de la relación etileno/acetileno para el proceso unimolecular



y constantes de velocidad experimentales para dicho proceso en función de la presión

Presión/Torr	$\text{C}_2\text{H}_4$ / $\text{C}_2\text{H}_2$	$k_{\text{exp}} \cdot 10^{-7} / \text{seg}^{-1}$
6	8.6	1.90
11	14.3	2.02
12.2	12.9	2.35
15	17.1	2.33
20	28.9	2.37
25	27.1	2.41
35	37.1	2.54
45	44.3	2.76

TABLA 12

Parámetros de Arrhenius para los procesos de descomposición  
unimolecular de interés

Proceso	Temperatura K	Energía de Activación kcal mol <sup>-1</sup>	Factor de Frecuencia seg <sup>-1</sup>	Ref.
$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	1400	85	$10^{13.5}$	113
$C_3H_6 \rightarrow C_2H_3\cdot + CH_3\cdot$	1100-1650	$85.8 \pm 0.2$	$10^{16.1 \pm 0.4}$	121
$C_4H_8 \rightarrow C_3H_5\cdot + CH_3\cdot$	732.5	$72 \pm 1$	$10^{16.3 \pm 0.3}$	116
$CH_3-C \begin{array}{l} \nearrow CH_2 \\   \\ \searrow CH_2 \end{array} \rightarrow \text{olefinas}$	713-763	65.0	$10^{15.4}$	128
$(CH_3)_2-C \begin{array}{l} \nearrow CH_2 \\   \\ \searrow CH_2 \end{array} \rightarrow \text{olefinas}$	750	62.6	$10^{14.8}$	124



Tabla 13

Asignación de frecuencias (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para la molécula de etileno y complejos activados

Etileno <sup>a</sup>	Complejos Activados	
	Modelo A <sup>b</sup>	Modelo B <sup>c</sup>
825	1350	780
943.2	1385	800
949.2	1420	840
995	1440	900
1050		620
1342.4		620
1443.5		730
2989.5		
3019.3		
3105.5	-	-
3272.3		

a) referencia 129

b) referencia 113

c) este modelo reproduce la constante de velocidad de Benson (113) a 1400 K.

Tabla 14

## Calores de formación

Especies	$\Delta H_{298}^0$ Kcal mol <sup>-1</sup>
Diazoetano <sup>a</sup>	62.5
Diazobutano <sup>a</sup>	55.3
3-Metildiazirina <sup>a</sup>	76.2
3,3'-Dimetildiazirina <sup>a</sup>	68.5
3-t-Butildiazirina	61.3
Metilcarbeno <sup>a</sup>	66.9
Dimetilcarbeno <sup>a</sup>	44.5
Propilcarbeno <sup>a</sup>	58.2
t-Butilcarbeno <sup>c</sup>	51.5
Etileno <sup>d</sup>	12.5
Propileno <sup>d</sup>	6.0
Buteno-1 <sup>d</sup>	-0.03
Metilciclopropano <sup>d</sup>	5.7.
1,1'-Dimetilciclopropano <sup>d</sup>	-1.9

a) referencia 130

b) valor estimado del de la 3-metil-diazirina, substrayendo 4.9 Kcal mol<sup>-1</sup> de este por cada grupo metido.; c) valor estimado a partir del correspondiente al metilcarbeno; d) referencia 131.

Tabla 15

Distribución de la energía absorbida por el diazoetano en  
en la fotólisis

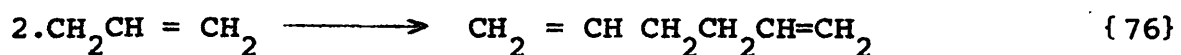
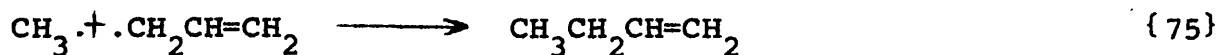
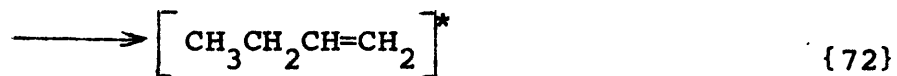
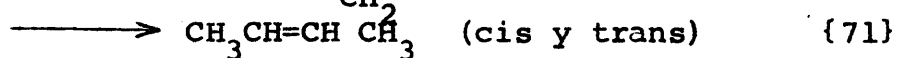
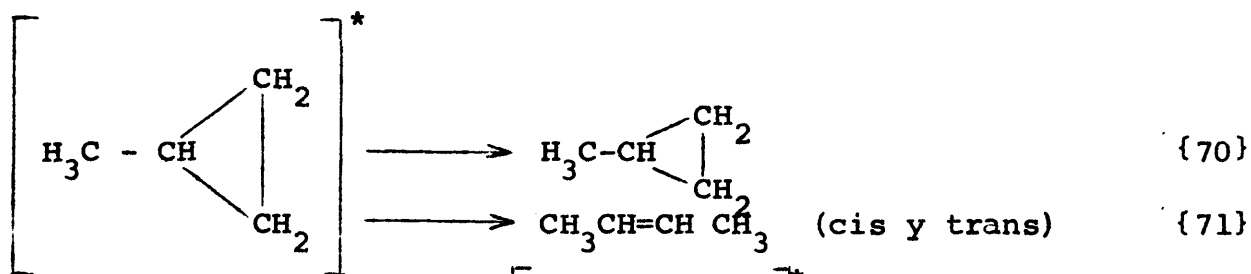
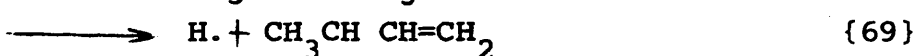
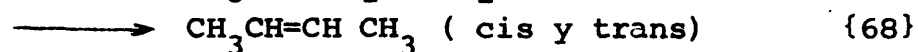
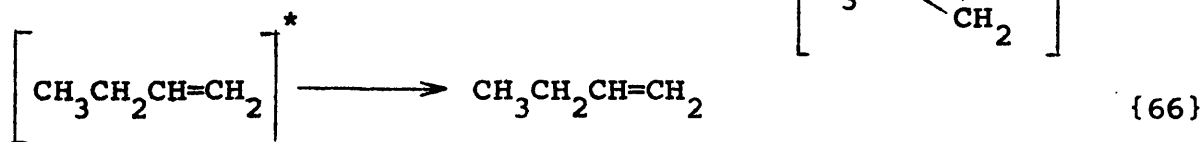
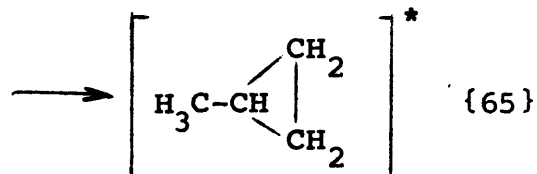
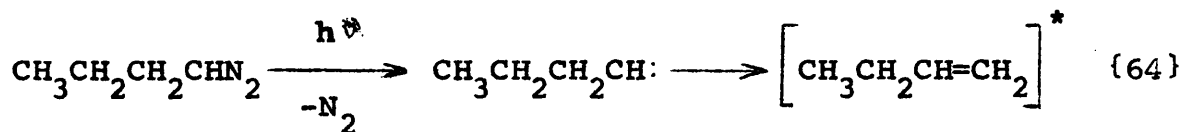
$\lambda^a/\text{m}\mu$	$n(E)^b \alpha I_{ab}$	$E/\text{Kcal mol}^{-1}$
456.6	7.396	62.6
452.5	8.918	63.2
448	10.094	63.8
444	10.603	64.4
440	11.141	65.0
437	11.164	65.4
433	10.594	66.0
429	9.460	66.7
426	8.414	67.1
422	6.975	67.8
418	5.242	68.4

a) La banda de salida del monocromador estaba centrada  
a 435.8 m $\mu$  con una anchura a media altura de 20 m $\mu$

b) Normalizados a cien

## 3.4.2. Diazobutano

El mecanismo de la fotodescomposición de diazobutano (114) puede resumirse en el siguiente esquema



El diazo-n-butano irradiado a 400 mμ se descompone en nitrógeno y n-propil-cerbeno singlete (sección II) que por reórdenación intramolecular da lugar a buteno-1 y/o metil ciclopropano, ambos excitados vibracionalmente, ecuaciones {64} y {65}. Estas especies excitadas vibracionalmente se descomponen, se isomeri-zan y se estabilizan de acuerdo con las ecuaciones {66}-{73}. Los radicales libres producidos en la fragmentación del buteno-1 se recombinan para dar productos estables, ecuaciones {74}-{76}.

#### 3.4.2.1. Constantes de velocidad experimentales para la descomposición unimolecular de buteno-1.

Análogamente a lo hecho en el apartado 3.4.1.1., las constantes de velocidad experimentales para la descomposición de buteno-1 excitado vibracionalmente se calculan según la expresión  $k = \omega D/S$ . En este caso, la cantidad de producto estabilizado -- será la del buteno-1 que provenga del proceso que indica la ecuación {66}. De esta forma a la cantidad final analizada de buteno-1 habrá que restarle la que se forma según la ecuación {75} por recombinación de los radicales metilo y alilo. Para calcular esta última se ha hecho uso de la relación {77}

$$\frac{k_{75}}{(k_{74} k_{76})^{1/2}} = \frac{[\text{buteno-1}]}{([\text{etano}] [\text{hexadieno-1,5}])^{1/2}} = 1.57 \pm 0.18 \quad \{77\}$$

para la recombinación cruzada de los radicales metilo y alilo encontrada en un sistema similar (115).

La frecuencia de colisiones,  $\omega$ , de las moléculas de buteno-1 excitadas vibracionalmente en un exceso de moléculas de diazo-n-butano posee un valor calculado (ver apendice I) de  $3.17 \times 10^7$  colisiones  $\text{seg}^{-1} \text{Torr}^{-1}$ . Los parámetros usados en los cálculos se detallan en la tabla 10. Por otra parte, la frecuencia de colisión de las moléculas de buteno-1, calculada cuando todo el diazobutano se ha descompuesto (aproximándose el medio a una mezcla equimolecular de nitrógeno y buteno-1) fue de ---  $\omega/p = 3.42 \times 10^7$  colisiones  $\text{seg}^{-1} \text{Torr}^{-1}$ . Por lo tanto, se tomará el valor inicial como una aproximación razonable en los cálculos siguientes. La concentración de buteno-1 descompuesto unimolecularmente según la ecuación {67} se puede evaluar mediante el cómputo de las concentraciones de radicales alilo y metilo producidas y estas se pueden calcular a su vez de acuerdo con las relaciones {78} que se indican a continuación

$$[\text{metilo}] = 2 [\text{etano}] + [\text{buteno-1}] \quad \{78\}$$

$$[\text{alilo}] = 2 [\text{hexadieno-1,5}] + [\text{buteno-1}]$$

siendo aquí la concentración de buteno-1, la correspondiente al proceso de recombinación que indica la ecuación {75}. Los valores de las concentraciones de las especies de interés en el cálculo así como los valores de las constantes de velocidad experimentales encontradas se detallan en la tabla 16

### 3.4.2.2. Función de la distribución de energías para las moléculas de buteno-1 excitadas vibracionalmente.

La función de distribución de energías,  $f(E)$ , se ha determinado mediante la expresión {55} utilizando el programa descrito en el apartado (3.3.4). El cálculo de las constantes de velocidad teóricas (RRKM) que se incluye en el citado programa, necesita la evaluación de las magnitudes suma y densidad y por lo tanto se deben establecer los modelos de molécula reactante y complejo activado, respectivamente, tal como se indicó en la sección 3.2.

#### 3.4.2.2.1 Elección de modelos

Se procedera de acuerdo con lo indicado en el apartado 3.3. 2. De esta forma, el modelo de complejo activado elegido será uno tal que reproduzca los parámetros de Arrhenius experimentales para la descomposición unimolecular de buteno-1 (116) (tabla 2). Se han utilizado tres modelos de complejo activado, compatibles con los datos termodinámicos disponibles y con los parámetros de activación citados. El uso de estos tres modelos proporciona un estudio comparativo del efecto que sobre la constante de velocidad ejerce la naturaleza rígida o relajada del modelo de complejo activado utilizado. En el primero de ellos, Modelo I, todos los grados internos de libertad de buteno-1 han sido tratados con vibraciones moleculares. En el Modelo II, se ha considerado activa la ro-

tación interna del metilo, tratada como un rotor libre (Apéndices III y IV), tanto en la molécula reactante como en el complejo activado. En el modelo III, se ha considerado la rotación interna del grupo metilo activa sólomente en el complejo activado.

Cada uno de los anteriores modelos se compone a su vez de tres submodelos que corresponden a los límites de error que acompañan a los valores experimentales de los parámetros de Arrhenius empleados. La asignación de frecuencias de los diferentes modelos de complejo activado así como de la molécula reactante se detallan en la tabla 17.

#### 3.4.2.2.2 Cálculo de la energía crítica, $E_o$ .

La energía crítica,  $E_o$ , para la descomposición unimolecular de buteno-1 se calcula mediante la ecuación {40}. Los valores de ésta encontrados para cada uno de los tres modelos han sido los siguientes:

<u>Modelo</u>	<u><math>E_o</math> (Kcal mol<sup>-1</sup>)</u>
I	67.9± 1.1
II	67.9± 1.1
III	68.3± 1.1

Los márgenes de error que se consignan se corresponden con la desviación Standard del valor experimental de la energía de activación (116).



3.4.2.2.3 Determinación de  $f(E)$ 

Los dos parámetros que determinan  $f(E)$ , supuesta gaussiana, que son la energía mas probable,  $E_{MP}$ , y el factor de dispersión de la distribución,  $\sigma$  serán aquellos para los cuales se obtiene una mejor concordancia entre los valores experimentales y los calculados teóricamente a partir de la ecuación {55} y mediante el programa descrito en el apartado (3.3.4). Las curvas teóricas que mejor reproducen los resultados experimentales se muestran en la figura 6. Así pues, los valores de los parámetros encontrados para cada uno de los tres modelos son los siguientes:

<u>Modelo</u>	<u><math>E_{MP}</math></u>	<u><math>\sigma</math></u>
I	$98 \pm 5$	$5 \pm 0.5$
II	$96 \pm 5$	$5 \pm 0.5$
III	$98 \pm 5$	$5.1 \pm 0.5$

Antes de proceder al cálculo de la partición de la energía en la fotólisis de diazo-n-butano, se puede examinar la bondad del procedimiento seguido aquí en la determinación de la función de distribución de energías,  $f(E)$ . Para ello se estudia a continuación la isomerización unimolecular de metilciclopropano (ecuaciones {70} - {73}).

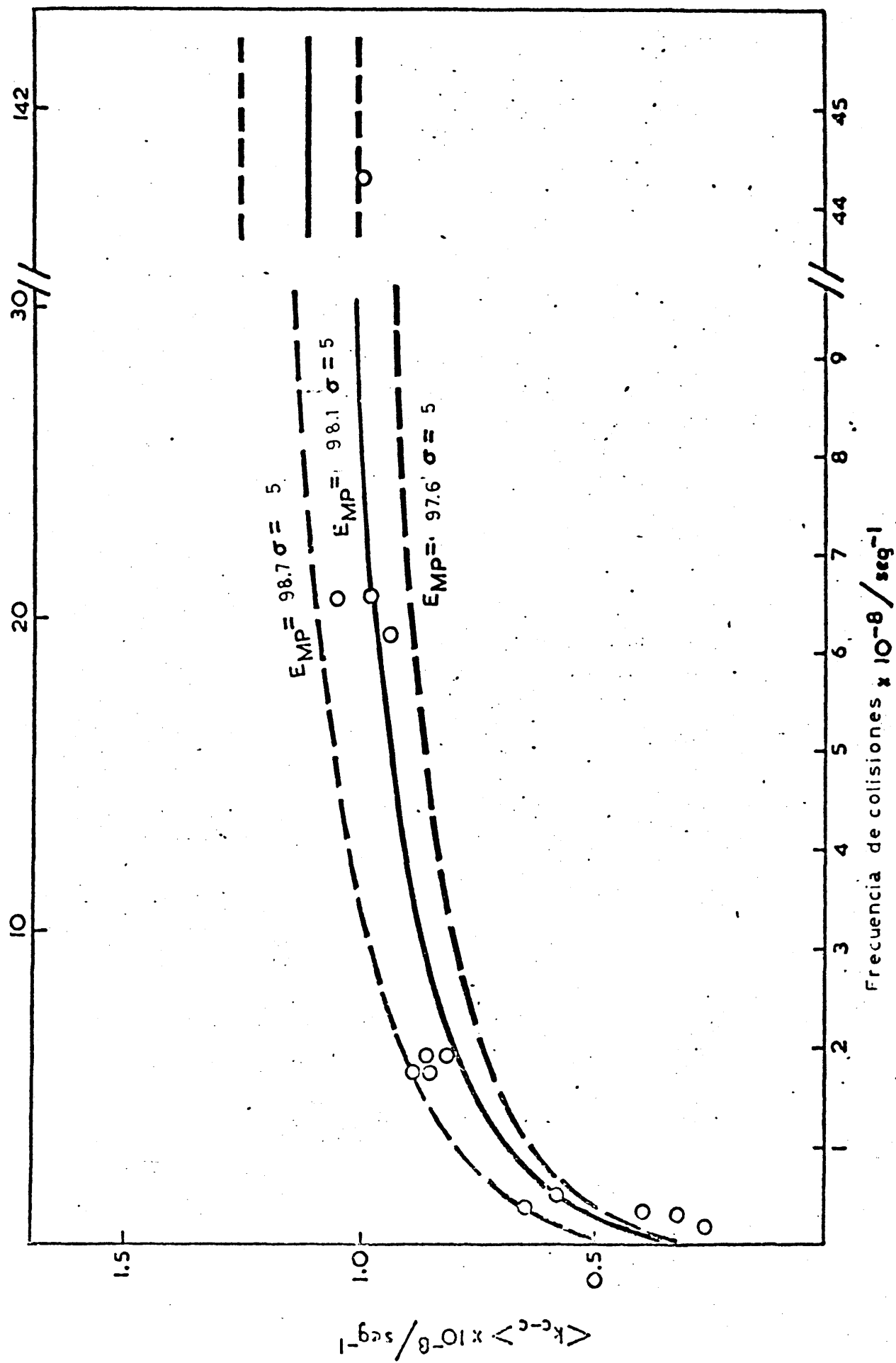


Figura 6.- Representación de las constantes de velocidad para la ruptura C-C del buteno-1 frente a la frecuencia de colisiones y a la presión.  $\circ$ , puntos experimentales.

Tabla 16

Valores de las concentraciones de las especies de interés y constantes de velocidad

experimentales en función de la presión para el proceso unimolecular  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3 + \cdot\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Presión/Torr	Eteno	Buteno-1 <sup>a</sup>	Buteno-1 <sup>b</sup>	Hexadieno-1,5	Metilo / Buteno-1 <sup>c</sup>	$\text{K}_{\text{exp}} \times 10^{-8} / \text{seg}^{-1}$
0.52	15.1	56	23.7	-	1.67	0.28
0.86	13.5	56.5	18.5	10.1	1.42	0.39
1.23	14	52.4	22.0	-	1.64	0.64
1.57	15	69.8	23.6	-	1.16	0.58
5.61	9.3	81.7	14.4	9.1	0.5	0.88
6.02	8.2	80.9	13.3	8.8	0.43	0.82
19.6	2.8	71.5	4.4	-	0.15	0.93
20.7	3.0	76.7	5.0	3.4	0.15	0.98
20.6 ( 1 atm.N <sub>2</sub> )	0.5	80.6	0.8	-	0.022	0.98
20.3 ( 1 atm.N <sub>2</sub> )	0.4	87	0.47	0.3	0.017	0.75

a) Concentración total de buteno-1; b) Concentración de buteno-1 que se ha descomprato unimolecularmente según ecuación {4} ; c) concentración de Buteno-1 estabilizado por colisiones .

111  
 Tabla 17

Asignación de frecuencias (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para la molécula de buteno-1 y complejos activados.

<u>Buteno-1</u>	<u>Complejos Activados (a)</u>		
	<u>Modelo I</u>	<u>Modelo II</u>	<u>Modelo III</u>
	Energias Criticas (b)/Kcal mol <sup>-1</sup>		
	67.9±1.1	67.9±1.1	68.3±1.1
	Asignación vibracional / cm <sup>-1</sup>		
3080, 3000 (2), 2968			
2965, 2917, 2882, 2860			
1642	1400	1400	1400
1055	c.r.	c.r.	c.r.
845	1200	1200	1200
1295			
635			
1415			
910			
1325			
1165			
1450			
1275	195	139	153
765 (c)	170	116	128
	148	99	108
	291	210	231
1165	258	177	195
	229	149	164
	240	174	191
960	213	147	162
	188	123	135
1465 (2)			
1380			

Tabla 17 (Continuación)

995	600	600	600
	59		
225 (d)	50	r.l.	r.l.
	43		
102	250	250	250
435	375	375	385
	70	49	54
271	60	41	45
	51	34	38
Entropias molares standards calculadas (e) a 293 K/cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>			
71.5	79.1±1.3	79.8±1.4	81.7±1.1

- (a) Únicamente se consignan aquellas frecuencias que difieren de las de la molécula de buteno-1 ; b) El intervalo de error proviene de la desviación standard del valor de la energía de activación experimental; c) en cada modelo hay tres submodelos: los valores de la fila central corresponden al submodelo que reproduce el valor central del factor de frecuencia experimental y las filas superior e inferior, a los submodelos que reproducen el citado factor de frecuencia más o menos la desviación standard; d) este grado de libertad del buteno-1 ha sido tratado como un rotor libre cuando se utilizó el Modelo II de complejo activado; e) la degeneración electrónica de los radicales ( $g_i=2$ ) está incluida en el cálculo.

### 3.4.2.3. Constantes de velocidad experimentales para la isomerización de metilciclopropano.

En este caso, el producto estabilizado, S , será el metilciclopropano analizado pero, desafortunadamente, la cantidad de producto isomerizado, D, no se puede, por razones obvias (ver esquema reacción), evaluar directamente en este sistema. Por consiguiente, se estimó D en la forma siguiente: los datos a presiones elevadas (114) sugieren que la cantidad de metilciclopropano excitado vibracionalmente formado según el proceso {65} (ver esquema de reacción) es próxima al 9% de la cantidad inicial de diazo-n-butano. La suposición que se hace es admitir que el citado porcentaje es independiente de la presión. De acuerdo con esto, D se obtiene substrayendo del total (9% del diazo-n-butano inicial) la cantidad de metilciclopropano estabilizado, S . La tabla 18 recoge los valores de S y D así como las correspondientes constantes de velocidad a las diferentes presiones de trabajo. A la frecuencia de colisiones se le supone un valor  $\omega/p = 3.17 \times 10^7$  colisiones  $\text{seg}^{-1} \text{Torr}^{-1}$  que es el calculado en el apartado (3.4.2.1). Se han hecho dos series de cálculo de  $k_{\text{exp}}$ , empleando en la primera de ellas el modelo de colisiones duras, es decir, un factor de eficiencia colisional igual a la unidad y en la segunda. a dicho factor se le ha asignado el valor  $\lambda = 0.22$ , para que de esta forma

la composición de los valores de  $k_{exp}$  y  $k$  teórica (apartado 3.4.2.4) sea coherente.

3.4.2.4. Función de distribución de energías para las moléculas de metilciclopropano excitadas vibracionalmente.

La determinación de la función de distribución de energías para las moléculas de metilciclopropano excitadas vibracionalmente no necesita de la aplicación de la ecuación 55 y por lo tanto de la elección de modelos de complejos activados adecuados, tal como se ha venido haciendo hasta ahora. En efecto, si nos fijamos en el esquema de reacción de la fotodescomposición del diazo-n-butano se observará que las moléculas de metilciclopropano excitadas vibracionalmente se forman a partir del propilcarbeno ~~singlete~~ mediante un proceso (ecuación {65}) competitivo con el de formación de buteno-1 excitado vibracionalmente (ecuación {64}). Además, si se tiene en cuenta que la energía más probable de las moléculas de buteno-1 y metilciclopropano excitadas vibracionalmente y la correspondiente del propilcarbeno están relacionadas entre si de acuerdo con las expresiones {79} siguientes:

$$E_{MP \text{ buteno-1}} = E_{MP \text{ carbeno}} + \Delta H_{R1} \quad \{79\}$$

$$E_{MP \text{ metilciclopropano}} = E_{MP \text{ carbeno}} + \Delta H_{R2}$$

en donde  $\Delta H_{R1}$  y  $\Delta H_{R2}$  son los calores de reacción a OK de los procesos {64} y {65} (esquema de reacción), fácilmente se obtiene la relación {80}

$$E_{MP \text{ metilciclopropano}} = E_{MP \text{ buteno-1}} + (\Delta H_{f1}^{\circ} - \Delta H_{f2}^{\circ}) \quad \{80\}$$

en donde  $\Delta H_{f1}^{\circ}$  y  $\Delta H_{f2}^{\circ}$  son los calores de formación de buteno-1 y metilciclopropano, respectivamente, recogidos en la tabla 14

Por consiguiente, el valor de la energía más probable y del factor de dispersión de las moléculas de metilciclopropano excitadas vibracionalmente resulta ser, en principio

$\frac{E_{MP}/\text{Kcal mol}^{-1}}{92 \pm 6}$	$\frac{\sigma/\text{Kcal mol}^{-1}}{5.0 \pm 0.5}$
--	---

Ahora bien, si mediante estas funciones de distribución de energías introducidas en la ecuación {55} se obtienen valores de la constante de velocidad teórica concordantes con los experimentales, utilizando modelos de complejo activado ya establecidos en la bibliografía, se habrá comprobado la bondad de nuestro método. Existen varios modelos de asignación de frecuencias (64) (117) para la molécula de metilciclopropano y complejo activado, respectivamente; los modelos tomados para los cálculos se detallan en la tabla 19 y los parámetros de Arrhenius experimentales se recogen en la tabla 12. Los valores de la energía crítica,  $E_0$ , calculados mediante la ecuación {40} para cada uno de los modelos



fueron los siguientes:

Modelo	$E_0 / \text{Kcal mol}^{-1}$
Modelo A	63.3
Modelo B	62

De esta manera, se calculan los valores teóricos de la constante de velocidad global de isomerización del metilciclopropano en función de la presión, mediante el empleo de la ecuación {55} y del programa descrito en el apartado (3.3.4) para cada uno de los modelos, considerando en cada caso las tres posibles funciones de distribución de energías encontradas anteriormente. En la figura (7) se representan los valores experimentales y los teóricos calculados en función de la presión, encontrándose, como puede apreciarse, una excelente concordancia entre ellos

#### 3.4.2.5. Partición de la energía en la fotólisis de diazo-n-butano.

La partición de la energía en la fotólisis de diazo-n-butano se ha calculado de acuerdo con lo indicado en el Apéndice II. Los valores de los calores de formación de las especies de interés se encuentran en la tabla 14. La distribución de la energía absorbida en los experimentos de fotólisis de diazo-n-butano se detalla en la tabla 20.

El valor de la energía promedio absorbido resulta ser igual a  $67.9 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , siendo el calor de reacción para la ruptura de diazo-n-butano en n-propilcarbeno y nitrógeno igual a  $-2.9 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . De esta forma, la energía máxima disponible para la partición resulta ser igual a  $65 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . La energía interna más probable del n-propilcarbeno (suponiendo que la isomerización del n-propilcarbeno es más rápida que la desactivación colisional) será igual a la energía más probable,  $E_{\text{MP}}$ , que poseen las moléculas de buteno-1 menos el calor de reacción para la isomerización de n-propilcarbeno a buteno-1; el valor encontrado ha sido  $39 \pm 6 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . Por último, el porcentaje de energía que se lleva el n-propilcarbeno en la fotólisis de diazo-n-butano resultó ser igual a  $60 \pm 9\%$ .

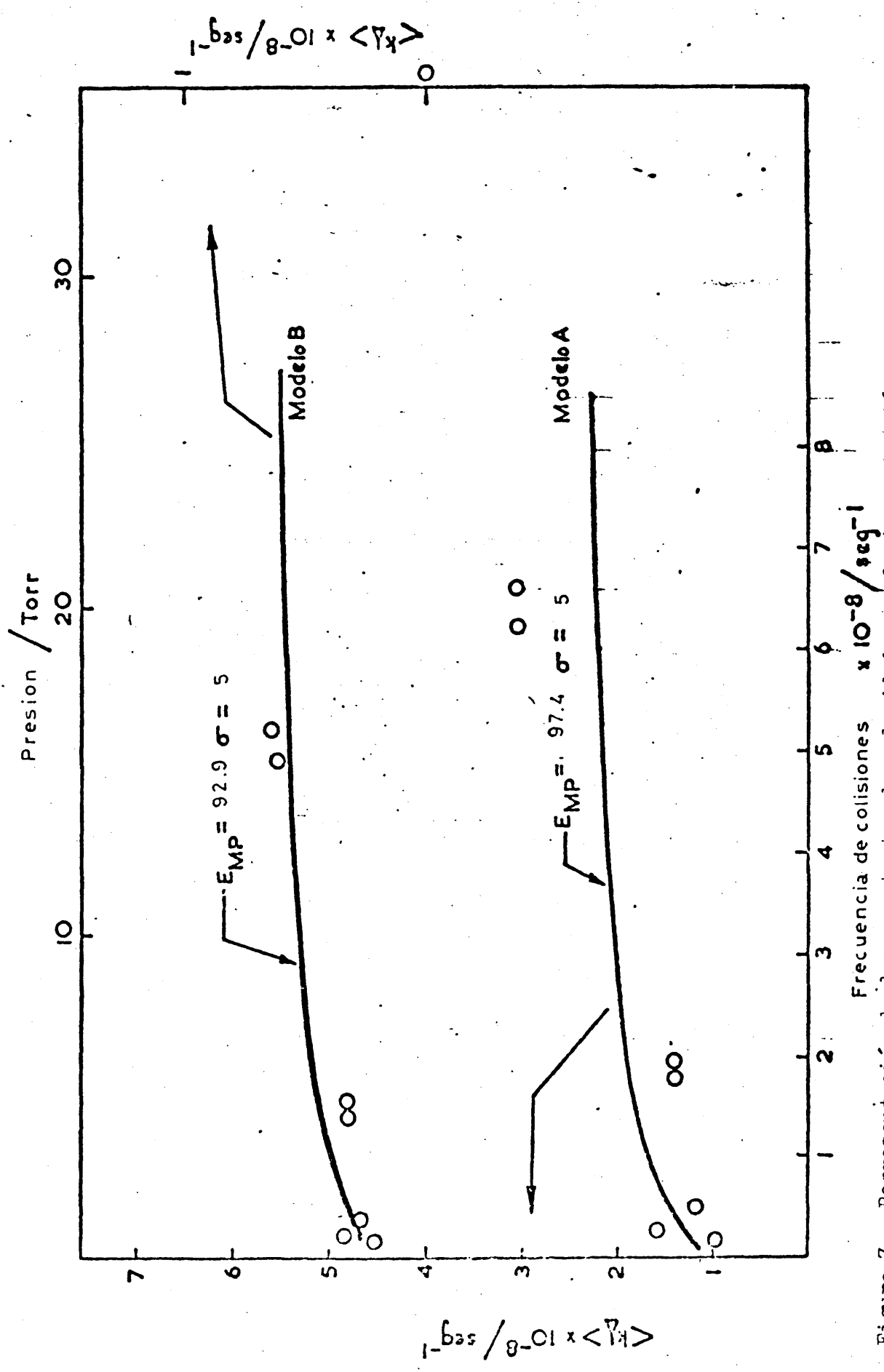


Figura 7.- Representación de las constantes de velocidad para la isomerización del metilciclopropano frente a la frecuencia de colisiones y a la presión. ○, puntos experimentales. Modelo B utiliza una eficacia de colisión  $\lambda = 0.22$ .

Tabla 18

Valores de las concentraciones de las especies de interés y constantes de velocidad experimentales en función de la presión para el proceso unimolecular de isomerización de metilciclopropano.

Presión/Torr	a			D/S	b		c
	metilciclopropano	S	$k_{exp} \times 10^{-7} / \text{seg}^{-1}$		$k_{exp} \times 10^{-7}$	$k_{exp} \times 10^{-7}$	
0.52	8.1	1.17	5.9	9.7	2.13		
0.86	8.1	1.2	5.8	15.64	3.44		
1.57	8.2	2.4	2.4	11.8	2.6		
5.61	9.3	5.77	0.8	13.54	3.02		
6.02	9.3	5.93	0.7	13.4	2.9		
19.6	8.4	5.6	0.5	30.7	6.8		
20.7	8.4	5.7	0.5	30.7	6.8		

a) Calculados suponiendo que es un 9 % del total, independientemente de la presión; b) calculadas en la suposición de una eficacia colisional  $\lambda=1$ ; c) calculadas suponiendo una eficacia colisional  $\lambda=0.2$

Tabla 19

Asignación de frecuencias (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para la molécula de metilciclopropano y complejos activados.

Metilciclopropano		Complejos Activados	
a	b	a	b
3020 (2)	3015 (8)	2882 (7)	3015 (7)
3038	1202	1441 (5)	1082
3082	1047	1081 (7)	884
3102	889	721 (5)	747
2870	1111	360 (5)	570
2933	911		890
2954	983		730
1442 (2)	1016		790
1400	810		815
1450	756		421
1470	1436 (6)		1436 (6)
1029 (2)	320 (2)		320 (2)
1188	1046 (2)		1046 (2)
1000	r.l. (3)		r.l. (3)
1050			
963			
866 (2)			
1188 (2)			
854			
739 (2)			
680			
400			
350 (2)			

a) Modelo B en el texto, referencia 64; b) Modelo A en el texto, referencia 117.

Tabla 20

Distribución de la energía absorbida por el diezo-n-butano en la fotólisis.

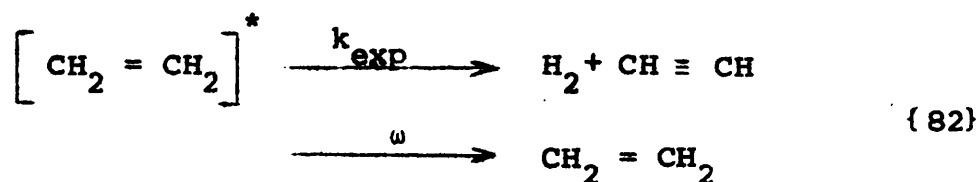
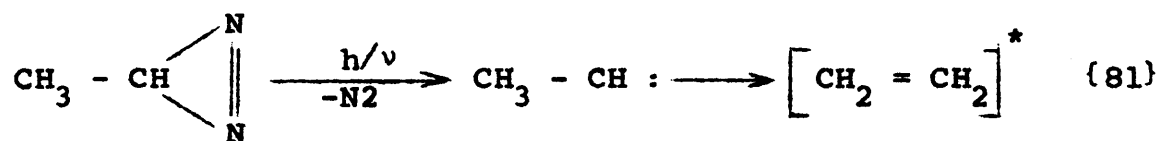
$\lambda^a / \text{m}$	$n(E)^b$	$\alpha \text{ Iab}$	$E/\text{Kcal mol}^{-1}$
334.1	0.032		85.6
336	9.821		78.1
404.5	23.270		70.7
435.8	65.787		65.6
546.1	1.091		52.4

a) El diazo-n-butano absorbe luz única y significativamente a las longitudes de onda consideradas cuando los experimentos se realizan con filtro de pyrex.

b) Normalizados a cien.

## 3.4.3. Metildiazirina

La fotólisis de la metildiazirina (118) se puede explicar por un mecanismo cualitativamente semejante al del diazoetano



La formación de carbenos a partir de diazirinocompuestos parece ser un proceso complejo (sección II), sin embargo, la participación de los alquilcarbenos parece suficientemente asentada.

## 3.4.3.1. Constantes de velocidad experimentales para la descomposición unimolecular de etileno.

Análogamente a lo expuesto en el apartado 3.4.1.1, la constante de velocidad para la eliminación de hidrógeno viene dada por la expresión {83}

$$k_{\text{exp}} = \omega \frac{[\text{H}_2]}{[\text{CH}_2 = \text{CH}_2]} = \omega \frac{[\text{CH} \equiv \text{CH}]}{[\text{CH}_2 = \text{CH}_2]} \quad \{83\}$$

en donde  $\omega$ , frecuencia de colisiones, ya ha sido calculado en la citada sección, siendo el valor encontrado allí

$\omega/p = 2.71 \times 10^7$  colisiones  $\text{seg}^{-1}\text{Torr}^{-1}$ : Los valores del cociente  $\text{CH}\equiv\text{CH} / \text{CH}_2=\text{CH}_2$  a las diferentes presiones de trabajo así como los correspondientes valores de las constantes de velocidad experimentales se detallan en la tabla 21.

#### 3.4.3.2. Función de distribución de energías para las moléculas de etileno excitadas.

La función de distribución de energías,  $f(E)$ , se ha determinado según la ecuación {55} mediante el programa descrito en el apartado 3.3.4. Los modelos de frecuencia del complejo activado y molécula reactante, respectivamente, que se emplean aquí, en el cálculo de las constantes de velocidad teóricas (RRKM) tabla 13, son los mismos que se usaron en el apartado 3.4.1.2., siendo la energía crítica del proceso la misma que la calculada allí, ya que el esquema de reacción es el mismo, variando, en principio, únicamente el contenido energético de las moléculas de etileno excitadas vibracionalmente en su estado electrónico fundamental.

Los valores de los parámetros,  $E_{MP}$ , energía más probable y  $\sigma$ , factor de dispersión, que determinan a la función de distribución de energías, para las cuales se obtiene una mejor reproducción de las constantes de velocidad experimentales (ver figura -8-) resultan ser los siguientes:

	$E_{MP}/\text{Kcal mol}^{-1}$	$\sigma/\text{Kcal mol}^{-1}$
modelo A	93	20
modelo B	96	12



### 3.4.3.3. Partición de la energía en la fotólisis de metildiazirina.

La partición de la energía en la fotólisis de metildiazirina se ha calculado de acuerdo con lo indicado en el apéndice II. Los datos de los calores de formación se detallan en la tabla 14. La distribución de la energía absorbida en los experimentos de fotólisis de metildiazirina se recoge en la tabla 22. El valor de la energía promedio absorbida resulta ser igual a  $91 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , siendo el calor de reacción para la ruptura de metildiazirina en metilcarbeno y nitrógeno igual a  $-9.3 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . De esta forma, la energía máxima disponible para la partición resulta ser igual a  $107.3 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . La energía interna más probable del metilcarbeno (admitiendo que la isomerización del metilcarbeno es más rápida que la desactivación colisional) será igual a la energía más probable,  $E_{\text{Mp}}$ , que poseen las moléculas de etileno menos el calor de reacción para la isomerización del metilcarbeno a etileno; los valores encontrados fueron  $38.6$  y  $41.6 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , respectivamente. Finalmente, el porcentaje de energía que se lleva el metilcarbeno en la fotólisis de metildiazirina resulta ser igual a

<u>Modelo</u>	<u>%</u>
A	36
B	39

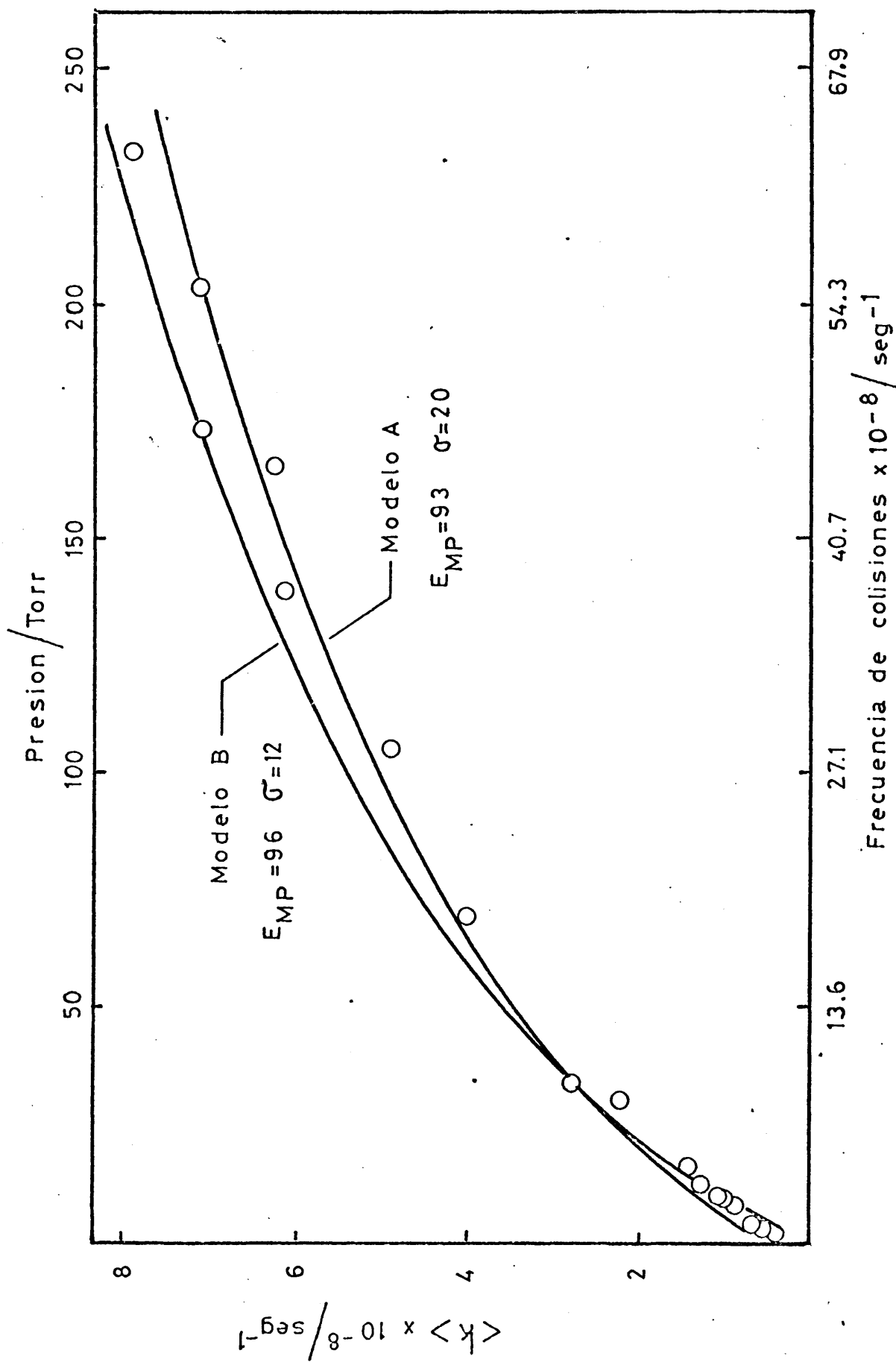


Figura 8.- Representación de las constantes de velocidad para la eliminación de  $H_2$  del etileno, producido en la fotólisis de 3-metildiazirina, frente a la frecuencia de colisiones y la presión. Las curvas calculadas representan los resultados para una de las series del cálculo RKM. O, puntos experimentales.

Tabla 21

Valores de la relación acetileno/etileno para el proceso unimolecular



y constantes de velocidad experimentales para dicho proceso, en función de la presión

Presión/Torr	$\text{C}_2\text{H}_2 / \text{C}_2\text{H}_4$	$K_{\text{exp}} \times 10^{-8} / \text{seg}^{-1}$
0.9	1.15	0.29
1.4	1.01	0.38
2.1	0.88	0.49
2.8	0.78	0.59
3.4	0.66	0.61
5.6	0.57	0.86
7.0	0.48	0.91
9.5	0.41	1.05
11.9	0.39	1.24
16.0	0.34	1.46
31.0	0.26	2.21
39.0	0.27	2.80
71	0.21	4.05
105	0.17	4.92
139	0.16	6.17
166	0.14	6.24
173	0.14	6.74
205.5	0.12	6.77
232	0.13	7.85

Tabla 22

Distribución de la energía absorbida por los diazirino-compuestos en los experimentos de fotólisis

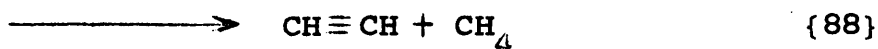
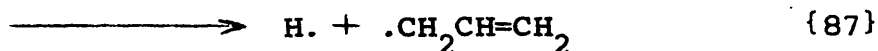
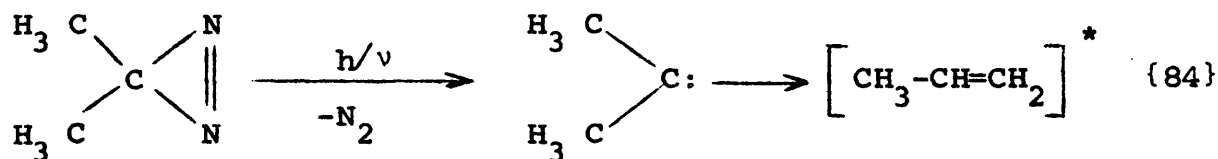
$\lambda^a / m\mu$	E/kcal mol <sup>-1</sup>	n (E) <sup>b</sup> $\alpha$ Iab		
		Metildiazirina	3,3'-Dimetildiazirina	3-t-Butildiazirina
302.6	94.5	18.004	18.098	15.520
313	91.3	66.137	53.925	64.900
334	85.6	15.860	27.977	19.581
				125

a) Las fotólisis se realizaron con una lámpara de presión media y una vasija de reacción de Pyrex, por lo que la radiación efectiva es la emitida entre 290 y 334 m $\mu$  en el espectro de mercurio, con la mayor contribución a 313 m $\mu$  (referencias (118) (119) (123) ).

b) Normalizados a cien.

## 3.4.4. 3,3'- Dimetildiazirina

El mecanismo de la fotodescomposición de 3,3'-Dimetildiazirina (119) se resume en las ecuaciones siguientes:



En el texto se especifican los procesos debidos a los radicales libres que son de interés para el cálculo de la cantidad de propileno descompuesto.

## 3.4.4.1 Constantes de velocidad experimentales para la descomposición unimolecular de propileno.

Las moléculas de propileno excitado vibracionalmente pueden perder su exceso de energía mediante las colisiones con el baño de moléculas y alcanzar de esta manera el equilibrio térmico, ecuación {85}, o bien sufrir descomposición unimolecular, ecuaciones {86} {87}, mediante ruptura C-C o C-H, respectivamente. Las constantes de velocidad  $k_{\text{C-C}}$  y  $k_{\text{C-H}}$  experimentales pueden expresarse como

$$k_{C-C} = \omega \frac{[Metilo]}{[Propileno]} = \omega \frac{[Vinilo]}{[Propileno]}$$

{89}

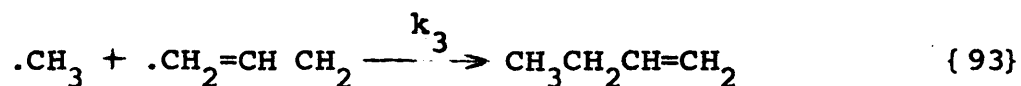
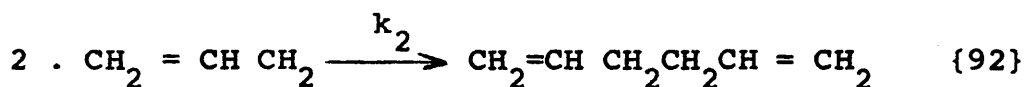
$$k_{C-H} = \omega \frac{[H]}{[Propileno]} = \omega \frac{[Alilo]}{[Propileno]}$$

en donde  $\omega$ , frecuencia de colisiones, representa la constante de velocidad colisional de las moléculas de propileno excitadas dentro del modelo de colisiones duras. Su cálculo se lleva a cabo según se indica en el Apéndice I y los parámetros necesarios se detallan en la tabla 10. El valor encontrado ha sido  $\omega/p = 3.02 \times 10^7$  colisiones  $\text{seg}^{-1} \text{Torr}^{-1}$ .

De acuerdo con el esquema de reacción general, la concentración de radicales metilo está relacionada con la de los productos finales a través de la ecuación {90}

$$[Metilo] = 2 [Etano] + [buteno-1] \quad \{90\}$$

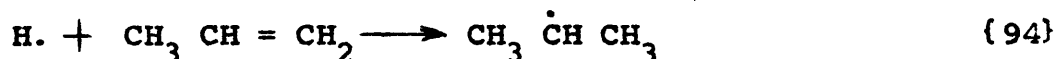
Los resultados analíticos encontrados por Frey (119) no muestran la concentración de etano; de esta forma, la concentración de radical metilo fue estimada de la concentración de buteno-1 y radical bialilo considerando las principales reacciones de los radicales metilo y alilo; ecuaciones {91} - {93}.



y el valor experimental (115) de la relación para la recombinación cruzada de los radicales metilo y alilo

$$\frac{k_{93}}{(k_{91}k_{92})^{1/2}} = \frac{[\text{buteno-1}]}{([\text{etano}] [\text{hexadieno-1,5}])^{1/2}} = 1.57 \pm 0.18$$

La concentración de hidrógeno atómico está relacionado con la de radical isopropilo según la ecuación {94}



por lo que se puede escribir la relación {95}

$$[\text{Hidrógeno atómico}] = [\text{Isopropilo}] = 2 [\text{2,3-Dimetilbutano}] + [4 - \text{Metil-penteno-1}] + [\text{Propano}] \quad \{95\}$$

La concentración de radical isopropilo se ha evaluado en función de los productos finales mediante el esquema de reacción, a menos que la sustitución de la reacción de desproporción del radical isopropilo por una reacción de abstracción de hidrógeno. El resultado permanece inalterable a causa de la pequeña cantidad de propano. En la Tabla 23 se dan los valores de las concentraciones de interés así como las correspondientes constantes de velocidad experimentales.

#### 3.4.4.2. Función de distribución de energías para las moléculas de propileno excitadas.

La determinación de la función de distribución de energías,  $f(E)$ , se ha llevado a cabo de acuerdo con la ecuación {55} y el programa de cálculo descrito en el apartado 3.3.4.. La evaluación de las magnitudes suma y densidad de estados necesita del establecimiento de modelos de frecuencias para la molécula reactante y complejo activado, respectivamente, como se indicó en la sección 3.2.

#### 3.4.4.2.1. Elección de modelos

La asignación de frecuencias para la molécula de propileno y para el complejo activado correspondiente a la escisión C-H se ha tomado de la bibliografía (29) (120)

El modelo de complejo activado correspondiente a la ruptura C-C se eligió de acuerdo con el criterio expuesto en el apartado 3.3.2. Así, el modelo elegido ha sido uno tal que reproduce los parámetros de Arrhenius experimentales para la descomposición unimolecular (ruptura C-C) de propileno (121). El modelo que se ha encontrado para la ruptura C-C, tabla 24, corresponde esencialmente a los radicales metilo y vinilo unidos por débiles fuerzas, moviéndose uno con respecto al otro mediante vibraciones de flexión de gran amplitud. La rotación interna del grupo metilo se ha tratado como una vibración. Las asignaciones de frecuencias para los diferentes modelos se detallan en la tabla 24.

#### 3.4.4.2.2. Cálculo de la energía crítica.

Existen en la bibliografía (29) (120) valores de la energía crítica para el proceso de escisión C-H ; el valor usado en los correspondientes cálculos RRKM ha sido el de  $86 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . La energía crítica para el proceso de ruptura C-C se ha calculado mediante la ecuación {40} a partir del valor experimental (121) de la energía de activación. Resumiendo, los valores de  $E_0$ , encontrados para los diferentes procesos de ruptura y modelos de complejo activado han sido los siguientes:



<u>Modelo</u>	<u><math>E_0/\text{Kcal mol}^{-1}</math></u>
Ruptura C-C	81.1
Ruptura C-H	86

#### 3.4.4.2.3. Determinación de $f(E)$

Los dos parámetros que determinan  $f(E)$ , supuesta gaussiana, que son la energía más probable,  $E_{MP}$ , y el factor de dispersión de la distribución,  $\sigma$ , serán aquellos para los cuales se obtiene una mejor concordancia entre los valores experimentales y los calculados teóricamente a partir de la ecuación {55} y mediante el programa descrito en el apartado (3.3.4.).

La función de distribución de energías del propileno se determinará a partir de las constantes de velocidad experimentales para la ruptura C-C. En este caso, la reacción transcurre a lo largo de un mecanismo bien definido es decir, aquellos productos cuya concentración se use para el cálculo de las constantes de velocidad experimentales no se pueden formar por otro tipo de reacciones (29). Los valores de los parámetros,  $E_{MP}$ , y  $\sigma$ , para los cuales se obtiene una mejor reproducción de los valores de las constantes de velocidad experimentales resultan ser  $E_{MP} = 85.5 \text{ Kcal mol}^{-1}$  y  $\sigma = 12 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . En la figura 9 se muestra una representación de las constantes de velocidad teóricas calculadas con tales parámetros.

Hay que resaltar aquí un resultado, en principio, sorprendente. Está clara que la función de distribución de energías  $f(E)$ , de las moléculas de propileno excitado, que ha sido determinada basándose en la reacción de ruptura C-C, ha de ser la misma para el proceso de ruptura C-H. Por otra parte, el modelo de complejo activado para este proceso quedó

determinado (29) por lo que todos los parámetros están bien definidos. Sin embargo, las constantes de velocidad teóricas calculadas a partir de tales parámetros son muy diferentes a las experimentales calculados en el apartado 3.4.4.1. La figura 10 presenta este hecho claramente. Tal discrepancia entre los valores teóricos y experimentales de las constantes de velocidad es, con mucho, superior a los errores de la propia teoría RRKM. En la sección 3.5. se discutirá este problema

#### 3.4.4.3. Partición de la energía en la fotólisis de la 3,3'-Dimetildiazirina.

La partición de la energía en la fotólisis de la 3,3'-dimetildiazirina se ha calculado conforme a lo descrito en el apéndice II. Los datos de los calores de formación están recogidos en la tabla 14. La tabla 22 muestra la distribución de la energía absorbida en los experimentos de fotólisis de la 3,3'-dimetildiazirina. La energía promedio absorbida en estos experimentos resultó ser igual a  $90.8 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , siendo el calor de reacción para la ruptura de la 3,3'-dimetildiazirina en dimetilcarbeno y nitrógeno igual a  $-24.0 \text{ Kcal Mol}^{-1}$ . Por consiguiente, la energía máxima disponible para la partición resulta ser igual a  $114.8 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . La energía interna más probable que posee el dimetilcarbeno será igual a la energía más probable que poseen las moléculas de propileno excitado menos el calor de reacción para la isomerización del dimetilcarbeno a propileno. El valor encontrado de la energía interna más probable ha sido igual a  $47.0 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . Finalmente, el porcentaje de energía que se lleva el dimetilcarbeno en la fotólisis de la 3,3'-dimetildiazirina fue igual al 41 %.

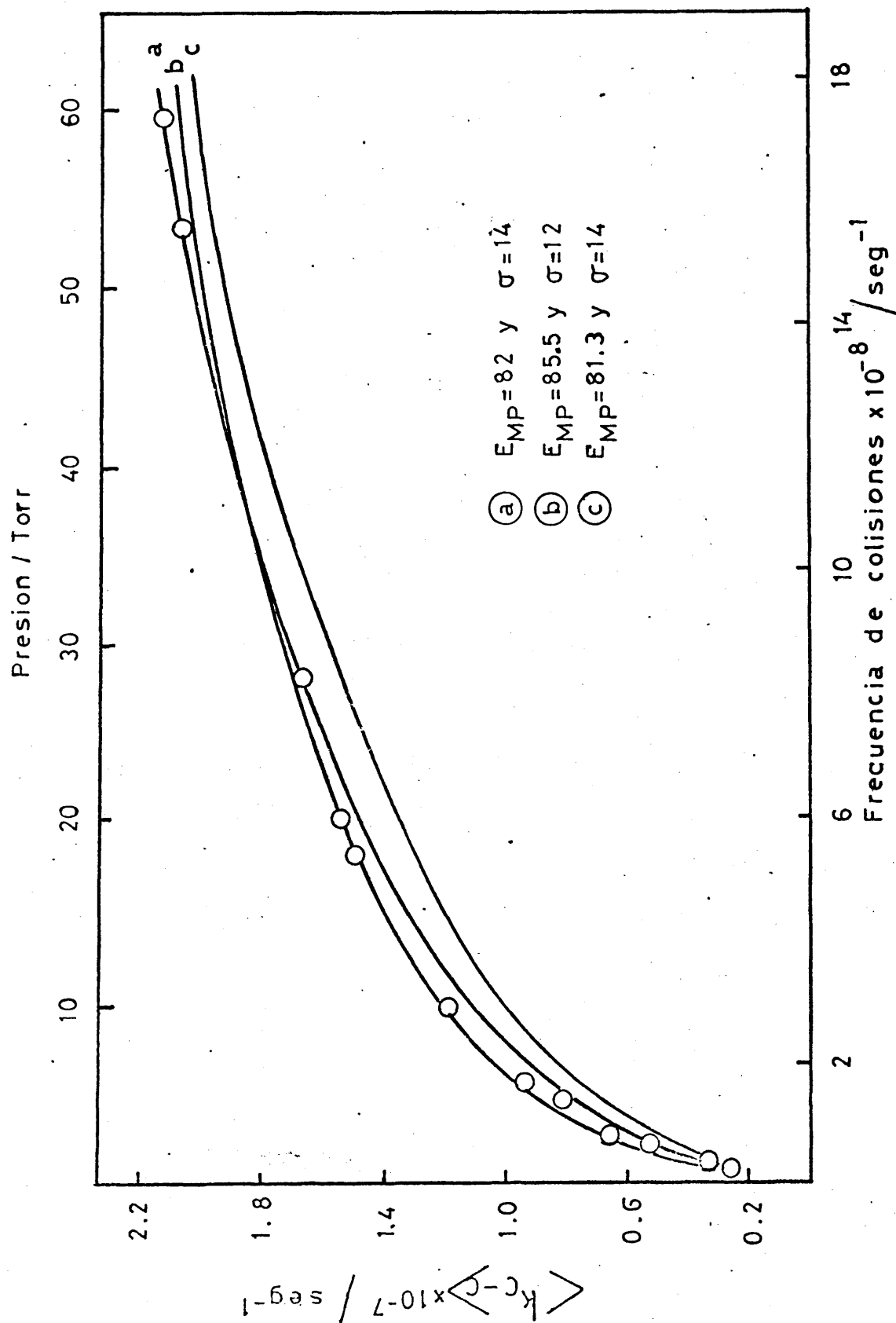


Figura 9.- Representación de las constantes de velocidad para la ruptura C-C del propileno frente a la frecuencia de colisiones y a la presión. Las curvas calculadas representan los resultados para una de las series del cálculo RRKM.  $\bigcirc$ , puntos experimentales.

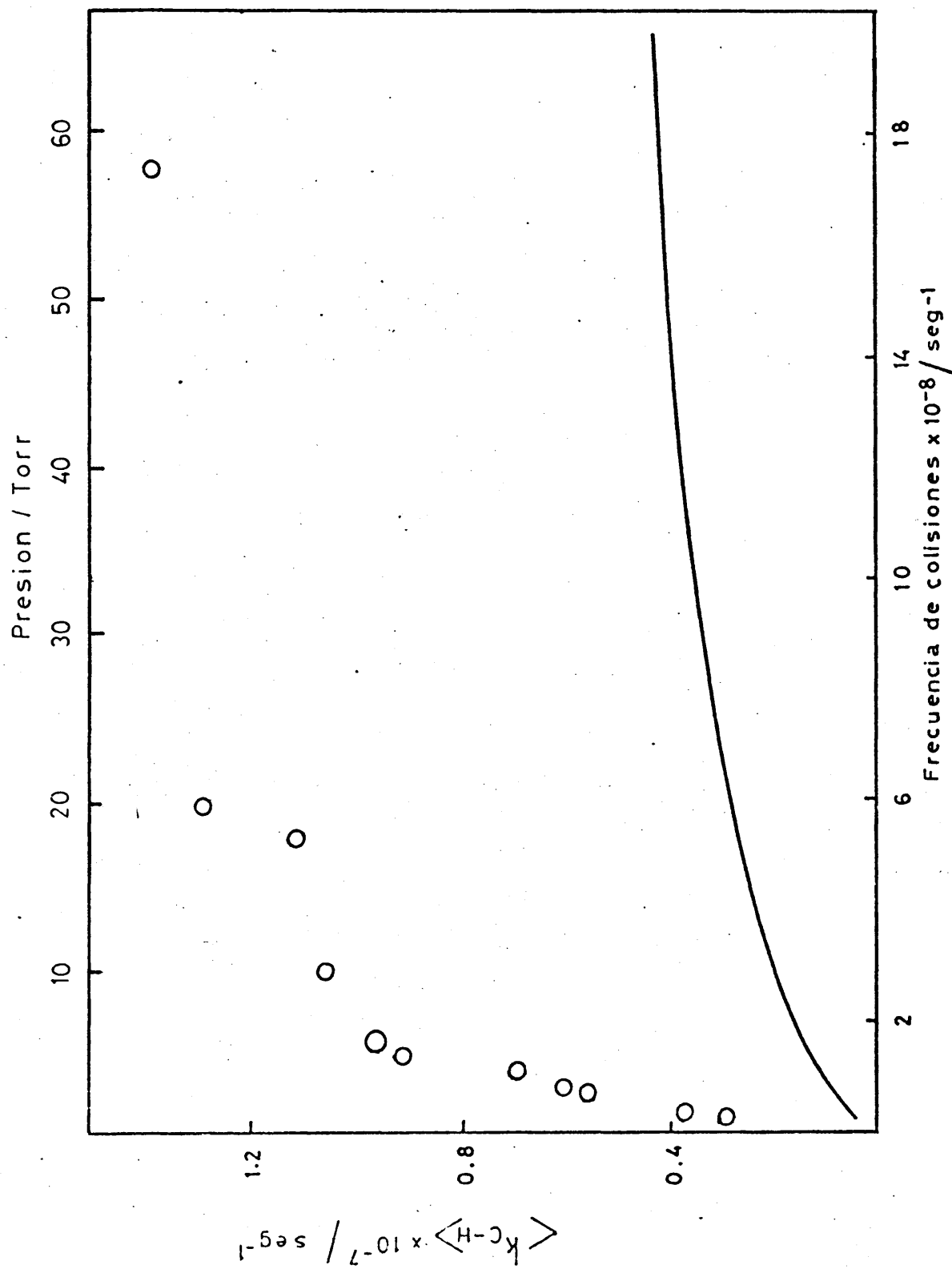


Figura 10.- Representación de las constantes de velocidad para la ruptura C-H del propileno frente a la frecuencia de colisiones y a la presión. La curva está calculada con los parámetros de la función de distribución,  $E_{\text{MP}} = 85.5$  y  $\sigma = 12$ . O, puntos experimentales.

Tabla 23

Valores de las concentraciones de las especies de interés y constantes de velocidad experimentales a diferentes presiones para el proceso unimolecular de descomposición del propileno.

Presión Torr	Isopropilo propileno	Metilo Propileno	$k_{C-C} \times 10^{-8}$	$k_{C-H} \times 10^{-8} / \text{seg}^{-1}$
1	0,099	0,086	0,026	0,029
1,33	0,095	0,082	0,033	0,038
2,33	0,082	0,076	0,053	0,057
2,80	0,072	0,077	0,065	0,06
3,66	0,065	0,061	0,067	0,071
4,66	0,065	0,058	0,081	0,091
5,66	0,057	0,054	0,092	0,097
9,66	0,04	0,042	0,122	0,118
17,7	0,021	0,028	0,154	0,112
19,6	0,022	0,026	0,145	0,130
27,3	0,02	0,02	0,165	0,165
51,6	0,011	0,013	0,202	0,171
57,6	0,008	0,012	0,209	0,139

Tabla 24

Asignación de frecuencias (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para la molécula de propileno y complejos activados.

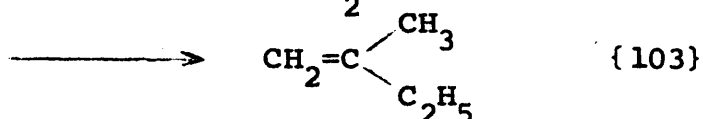
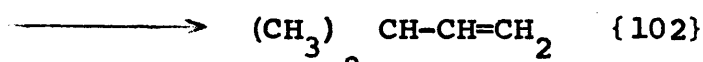
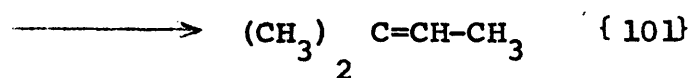
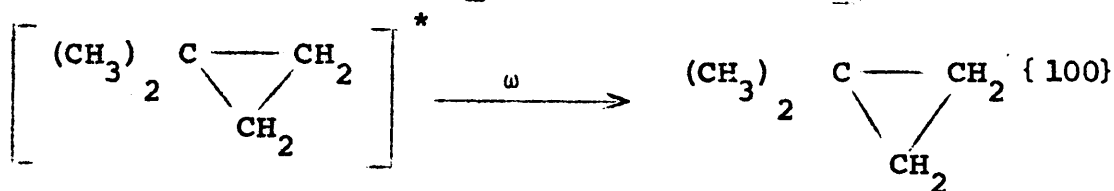
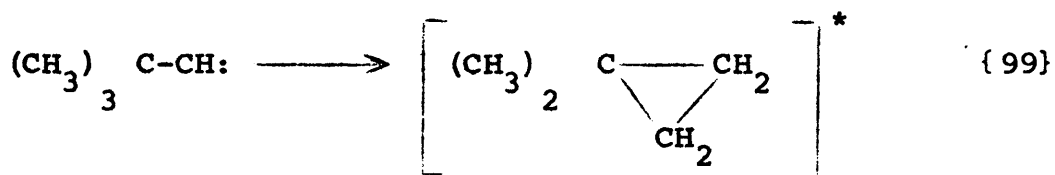
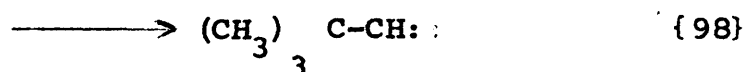
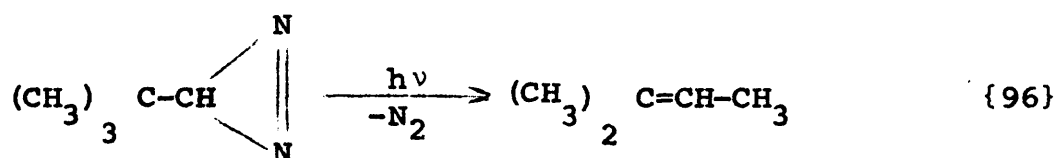
Propileno <sup>a</sup>	Complejos Activados	
	ruptura C-C	ruptura C-H <sup>b</sup>
3090	3272	
3015	3184	
2954 (2)	3019	
2992	3002 (2)	
2933	2989	c.r
1474	1420 (2)	175 (2)
1378	1444	
1443	611	
1419		
1652	1623	1400
1298	1050	
1172	995	
428	145	375
920	c.r.	1300
912	943	
578	825	375
963	250 (2)	900
991		700
1045	200 (2)	925
225		500

a) referencia 129a ; b) se indican únicamente las frecuencias que cambian con respecto al modelo correspondiente a la ruptura C-C.

### 3.4.5 3-terc-Butildiazirina

Desafortunadamente, el término de la serie de las diazirinas la 3-Metil-3'-Etildiazirina cuyo mecanismo de fotodescomposición es comparable con el correspondiente al diazo-n-butano no ha sido estudiado experimentalmente y solo se ha realizado un trabajo preliminar sobre ella (122). Por ello, se estudia aquí el único término de la serie isómero de la 3-Metil-3'-Etildiazirina, cuyo estudio fotoquímico se ha llevado a cabo, experimentalmente, de una manera completa.

El mecanismo de la fotodescomposición de la 3-terc-Butildiazirina (123) puede resumirse en la forma siguiente:



En este mecanismo, las ecuaciones {96} y {97} representan procesos mediante los que a partir de la 3-terc-butildiazirina excitada se forman dimetilciclopropano (DMCP) y 2-metil-buteno-2 (2MB2) sin energía suficiente para sufrir reacciones secundarias. A este respecto, las reacciones {96} y {97} son análogas a la {81b}, postulada en la fotólisis de la 3-metildiazirina. Hay que señalar aquí, que se observaría exactamente la misma cinética en este sistema si ambos compuestos, (2MB2) y (DMCP) se originaran a partir del terc-butilcarbeno. En la sección 3.5. se volverá sobre ello.

#### 3.4.5.1. Constantes de velocidad experimentales para la isomerización unimolecular de 1,1-dimetilciclopropano.

Las reacciones {100} - {103} permiten la determinación de  $k_{exp}$ , que una vez más, se calculará de acuerdo con la expresión

$$k_{exp} = \omega D/S$$

en donde D es la concentración de (DMCP) isomerizado, según {101} - {103} y S, la de (DMCP) estabilizado, reacción {100}. El problema en el cálculo de D surge cuando pretendemos evaluar el porcentaje de (2MB2) que proviene de la reacción {101} ya que este compuesto también se forma según la {96}. Para resolverlo, utilizaremos el rendimiento de (2MB2) a muy alta presión que resulta ser ~50%. Se supondrá que este porcentaje permanece invariable con la presión, por lo que el rendimiento de (2MB2) procedente de {101} se tomará como la diferencia entre el total y el 50% antes citado. La cantidad de producto estabilizado, S, se ha tomado como el rendimiento total de (DMCP) despreciando la contribución del proceso {97} ya que el límite de baja presión no puede determinarse correctamente por extrapolación a partir de los datos experimentales de los que se disponen.



Por otra parte, el valor calculado de la frecuencia de colisiones por unidad de presión, utilizando las expresiones dadas en el Apéndice I, ha sido igual a  $3.2 \times 10^7$  colisiones  $\text{seg}^{-1} \text{Torr}^{-1}$ . Los parámetros necesarios para el cálculo se suministran en la tabla 10.

En la tabla 25 se dan los valores de las concentraciones de las especies de interés así como los correspondientes a las constantes de velocidad experimentales para las diferentes presiones de trabajo.

#### 3.4.5.2. Función de distribución de energías para las moléculas de (DMCP) excitadas.

La función de distribución de energías,  $f(E)$ , se ha determinado de acuerdo con la ecuación (55) utilizando el programa descrito en el apartado 3.3.4.. El cálculo de las constantes de velocidad teóricas (RRKM), incluido en el programa, necesita de la evaluación de las magnitudes suma y densidad, y por lo tanto, del establecimiento de los modelos de molécula reactante y complejo activado, respectivamente, tal como se expuso en la sección 3.2.

##### 3.4.5.2.1. Elección de modelos.

La elección de modelos se llevará a cabo de acuerdo con lo indicado en el apartado 3.3.2. Así, el modelo de complejo activado escogido para la isomerización de (DMCP), que se muestra en la tabla 26, es uno tal que reproduce los valores experimentales de los parámetros de Arrhenius determinados por Flowers et al(124), (tabla 12). El modelo de frecuencias para la molécula de (DMCP) se ha tomado de Syverdlov et al(125).

### 3.4.5.2.2 Cálculo de la energía crítica.

Una vez determinados los modelos de complejo activado y molécula reactante, respectivamente, se puede calcular el valor de la energía crítica,  $E_0$ , mediante la ecuación(40) , para la isomerización unimolecular de (DMCP) excitado vibracionalmente. El valor encontrado ha sido igual a  $59 \pm 2 \text{ Kcal mol}^{-1}$ .

### 3.4.5.2.3. Determinación de $f(E)$

Al igual que en los casos anteriores, la función de distribución se supone una gaussiana . De esta manera, existen dos parámetros a ajustar para reproducir los valores de la constante de velocidad experimentales, calculados en el apartado 3.4.5.1. Dichos parámetros son la energía más probable de la distribución,  $E_{MP}$  , y el factor de dispersión de la misma,  $\sigma$ . Las curvas teóricas que mejor se ajustan a los resultados experimentales se dibujan en la figura (11) y los parámetros correspondientes a tal distribución son  $E_{MP} = 111 \pm 6 \text{ Kcal mol}^{-1}$  y  $\sigma = 12 \pm 5 \text{ Kcal mol}^{-1}$ .

### 3.4.5.3. Partición de la energía en fotólisis de la 3-terc-Butildiazirina.

La partición de la energía en la fotólisis de la 3-terc-Butildiazirina se ha calculado conforme a lo expuesto en el Apéndice II. Los datos de los calores de formación para las especies de interés están recogidos en la tabla 14. En la tabla 32 se muestra la distribución de la energía absorbida en los experimentos de fotólisis de la 3-terc-Butildiazirina. La energía promedio absorbida en

tales experimentos resultó ser igual a  $90.8 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , siendo el calor de reacción para la ruptura de la 3-terc-Butildiazirina en 3-terc-Butilcarbeno y nitrógeno igual a  $9.8 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . Así pues, la energía máxima disponible para la partición resulta ser  $100.6 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . La energía interna más probable que posee el 3-terc-Butilcarbeno será igual a la energía más probable que poseen las moléculas de (DMCP) menos el calor de reacción para la reordenación intramolecular del carbeno a (DMCP). El valor encontrado ha sido igual a  $58 \pm 6 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . Finalmente, el porcentaje de energía que se lleva el 3-terc-Butilcarbeno en la fotólisis de la 3-terc-Butildiazirina resultó ser igual a  $55 \pm 6 \%$ .

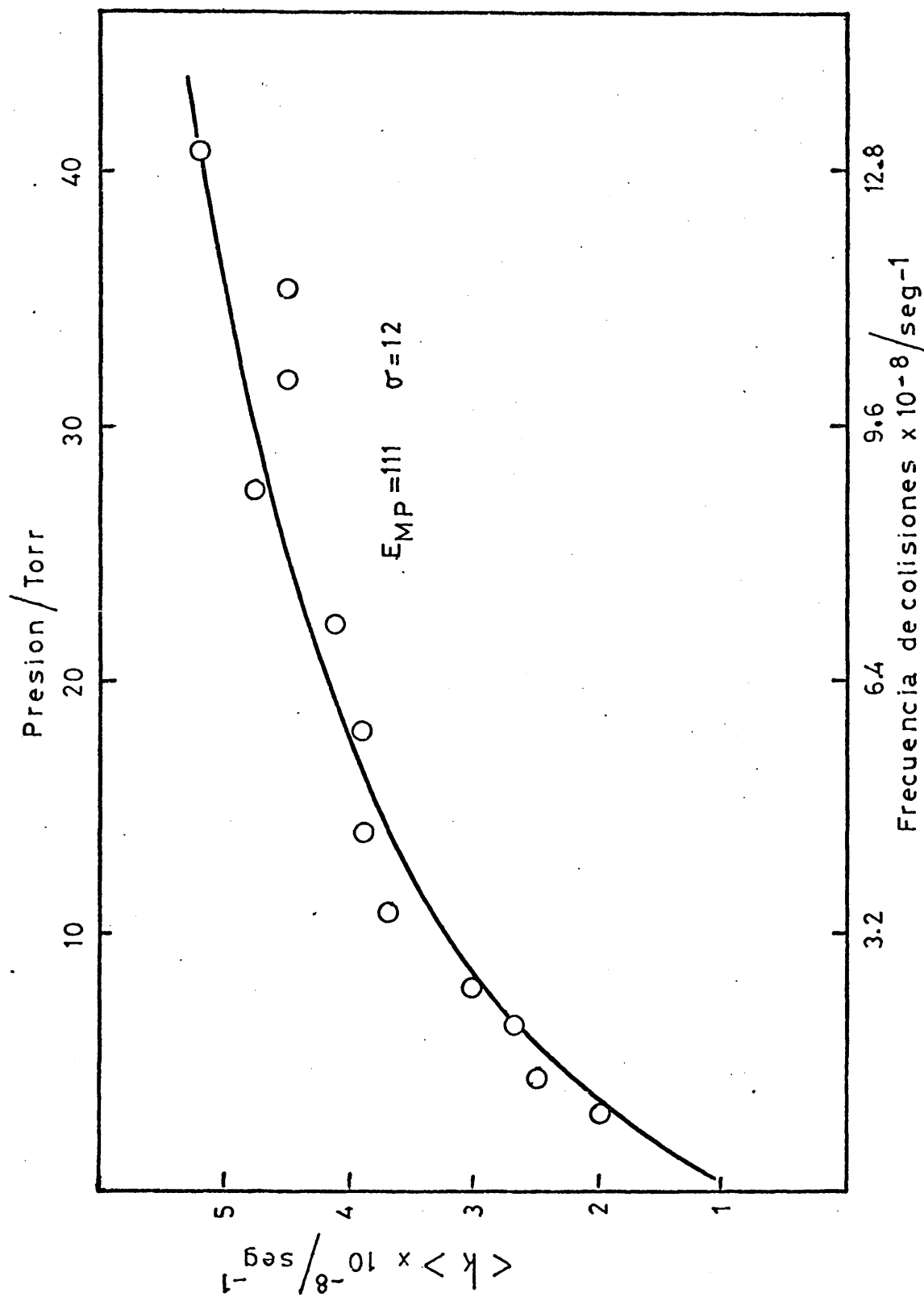


Figura 11.- Representación de las constantes de velocidad para la isomerización del 1,1'-dimetilciclopropano frente a la frecuencia de colisiones y a la presión. La curva calculada representa los resultados de una de las series del cálculo RKM.  $\circ$ , puntos experimentales.

Tabla 25

Valores de las concentraciones de las especies de interés y constantes de velocidad experimentales a diferentes presiones para el proceso unimolecular de isomerización de 1,1'-Dimetilciclopropano. (DMCP).

<u>Presión/Torr</u>	<u>DMCP</u>	<u>2MB2</u>	<u>3MB1</u>	<u>D/S</u>	<u>kexp X 10<sup>-8</sup>/seg<sup>-1</sup></u>
0.6	11.8	73.8	10	2.8	0.5
0.7	12	75.6	9.3	2.9	0.6
3	15.8	74	8.1	2.0	1.9
4.2	17.2	73.2	7.5	1.8	2.3
6.6	22	71.2	6.6	1.3	2.6
8	22.6	70.9	6.5	1.2	3.0
10.8	25.6	67.6	6.6	1.0	3.3
14	26.8	67.4	5.7	0.9	3.8
18	30	63.2	5.6	0.6	3.6
22.2	31.6	63.2	5.4	0.6	4.2
27.6	32.2	61.8	5.1	0.5	4.6
31.8	34.6	60.5	4.8	0.4	4.4
35.4	35.5	59.4	4.7	0.4	4.5
40.8	35.8	59.8	4.5	0.4	5.2

Tabla 26

Asignación de frecuencias (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para la molécula de 1,1'-dimetilciclopropano y complejo activado,<sup>a)</sup>

1,1'-dimetilciclopropano <sup>b</sup>			Complejo Activado <sup>c</sup>		
3099	1466	970	r.c.	1466	970
3080	1464	964	3018	1464	964
3018	1418	930	3018	1418	930
3018	1381	866	3018	1381	866
2977	1378	844	2970	1378	400
2976	1358	731	2976	700	731
2976	1281	675	2976	700	350
2975	1102	369	2975	900	369
2899	1970	331	2899	700	331
2899	1040	314	2899	1040	314
1502	995	290	1502	990	290
1470	987		1470	980	
1468	983		1468	983	

a) se ha considerado activas las rotaciones internas de los dos grupos metilo. b) referencia 125; c) este modelo reproduce los datos experimentales de la referencia 124 (ver tabla 12)

### 3.5. Discusión de los resultados

En la sección II se han estudiado y discutido los procesos primarios en las fotólisis de diazo y diazirino compuestos. En lo que respecta a los primeros, los argumentos basados en la simetría de los estados electrónicos de las especies implicadas muestran que una flexión del enlace C-N-N da paso a un proceso de descomposición, permitido, desde el primer estado electrónico singlete del diazocompuesto. Se alcanza este estado cuando el diazocompuesto se irradia en su banda de mayor longitud de onda estando comprendida la energía promedio del fotón entre 65 y 68 Kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

De acuerdo con este mecanismo la descomposición es característica del grupo diazo y por consiguiente el papel desempeñado por el grupo alquílico sustituyente sería despreciable. Así pues, la distribución de la energía en los fragmentos resultantes de la fotólisis sería independiente de las características de la cadena alquímica. Ya que los calores de reacción para los procesos diazocompuesto → (olefina)\* poseen valores muy próximos entre sí, en los diferentes casos estudiados, y dada la naturaleza del proceso primario fotoquímico que experimentan los diazocompuestos alifáticos, lo más razonable es el esperar que las distintas funciones de distribución de energías sobre las respectivas olefinas sean muy parecidas, es decir, que se obtengan valores de  $E_{MP}$  y  $\sigma$  muy próximos, respectivamente. Además, el factor de dispersión de energías,  $\sigma$ , no deberá ser grande y tendrá que disminuir conforme la radiación de excitación en los experimentos de fotólisis se haga más monocromática.

Los resultados que se obtienen, sección 3.4, se ajustan a este esquema. La energía que se lleva el carbeno está

próxima a las 40 Kcal mol<sup>-1</sup>, tabla 27, independientemente del sustrato inicial, considerado el error experimental. Solo un resultado discrepa de esta conclusión, y es el que corresponde al obtenido mediante los cálculos realizados para el diazoetano con el modelo de complejo activado denominado modelo A.

Sin embargo, como ya se indicó en el apartado 3.4.1, este modelo de complejo activado, utilizado en la descomposición del etileno, lleva asociado un valor poco probable de la entropía de activación y debe ser mirado con cierta reserva. Pero aún así, el valor de la energía calculada queda incluida en el error experimental del promedio obtenido. Los resultados obtenidos con el diazo-n-propano (29) muestran que los experimentos con luz monocromática dan un valor que está más próximo al valor promedio que a los obtenidos con luz policromática, pero de nuevo la discrepancia no es significativa.

Por consiguiente, puede afirmarse que la fotodescomposición de los diazocompuestos alifáticos desde su primer estado electrónico singlete excitado es característica del grupo diazo y que el grupo alquilico substituyente no ejerce ninguna influencia apreciable sobre dicho proceso. Por lo que la partición de la energía en la fotólisis de los diazocompuestos alifáticos no es de naturaleza estadística.

En lo que respecta a los diazirino compuestos alifáticos, los argumentos basados en la simetría de los estados electrónicos de las especies indicadas muestran que el proceso más probable de fotodescomposición para los estados singletes es aquel que tiene lugar desde el estado fundamental, manteniéndose el plano de simetría que contiene al anillo de tres átomos, alcanzado por conversión interna desde el



primer estado singlete excitado. Se alcanza este estado cuando el diazirinocompuesto se irradia en su sistema de bandas de mayor longitud de onda, siendo el valor de la energía promedio del fotón próxima a  $91 \text{ Kcal mol}^{-1}$ .

A diferencia de lo que ocurre en el caso de los diazocompuestos alifáticos, no es correcto, en principio, descartar aquí la posible influencia que puede ejercer el grupo alquilo sustituyente, y por lo tanto, la distribución de la energía entre los fragmentos resultantes de la fotólisis puede depender de las características de la cadena alquilica.

El efecto sobre la conversión interna dependerá de como la sustitución alquilica perturbará a los modos promotores, ópticos y aceptores y a la densidad de estados efectiva del cuasi-continuo del estado electrónico fundamental y de si la relajación intramolecular de la energía vibracional tiene lugar en el estado singlete excitado preparado inicialmente.

Si existe un acoplamiento al azar (136) (137) entre el estado inicial, el cuasi-continuo vibracional y el continuo, el tiempo de vida del estado singlete excitado va a depender de la densidad de estados en el cuasi-continuo vibracional del estado electrónico fundamental. De esta manera, un incremento en el número de grados de libertad vibracionales supondrá una disminución de la probabilidad de la disociación directa y por consiguiente, un aumento de la probabilidad de que la disociación ocurra desde el estado fundamental. Un estudio sobre las vidas medias no radiactivas aclararía este problema.

Los calores de reacción para el proceso diazirinocompuesto  $\rightarrow$  (producto)\* (olefina o ciclopropano substituido) poseen valores muy próximos entre sí, en cada uno de los casos estudiados. Así pues, las características de las distin

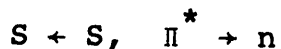
tas funciones de distribución de energías pueden orientar acerca de la influencia que el grupo alquilico sustituyente ejerce.

Los resultados que se obtienen, sección 3.4. y tabla 27, se ajustan al esquema propuesto. La energía depositada sobre el carbeno representa un porcentaje bajo de la energía total disponible y se pone de manifiesto la dependencia de la energía con la naturaleza del grupo sustituyente. La energía que se lleva el carbeno aumenta con la complejidad de los grupos sustituyentes siendo las diferencias observadas entre los respectivos valores mayores que las debidas a los errores experimentales. Esto indica que algún paso en el proceso disociativo es función de factores estadísticos. Además, las funciones de distribución de energías sobre las olefinas y ciclopropano substituido, excitados vibracionalmente, aparecen ensanchadas en comparación con los correspondientes de los diazocompuestos estudiados. Esto puede explicarse pensando que la energía de excitación electrónica se convierte en energía vibracional de un intermediario que vive lo suficiente como para que se de una relajación intramolecular de la energía antes de la separación de los fragmentos.

Los resultados que se obtienen para la 3,3'-dimetildiazirina necesitan un análisis más cuidadoso que el de las otras dos, debido al modo en que se determinaron las constantes de velocidad experimentales para los procesos de ruptura C-C y C-H que sufren las moléculas de propileno excitado. En particular, llama la atención el bajo valor de  $E_{MP}$  encontrado en este sistema, lo que provoca que el valor del porcentaje de energía que se lleva el dimetilcarbeno sea pequeño. El tratamiento RRKM realizado en esta tesis sobre dicho sistema, apartado 3.4.4., predice una constante de velocidad para la escisión C-H del propileno excitado vibracionalmente inferior a

la encontrada experimentalmente. La magnitud de la discrepancia, figura 10 es muy superior a los errores propios de la teoria RRKM. Basta recordar que en el apartado 3.4.2.4. se comprobó que los resultados obtenidos mediante la teoria RRKM sobre la descomposición unimolecular de buteno-1 eran aplicables a la isomerización del metilciclopropano. Por consiguiente, el error se introduce en el cálculo de las constantes de velocidad experimentales. Pero la discrepancia es tan grande que no parece razonable el pensar que la fuente de error radique en una falsa medición de las concentraciones de radicales metilo e isopropilo, utilizadas en los cálculos. Por lo tanto, el radical isopropilo debe formarse por algún otro camino diferente al de la escisión C-H. Una explicación parcial podría ser la debida a un proceso de abstracción de hidrógeno por el 1,1'-dimetilcarbeno triplete para dar el radical isopropilo. Los carbenos tripletes presenta una barrera de energia potencial considerable para el proceso de inserción del carbono divalente en enlaces C-H(134), comportamiento contrario al de los estados singletes para los que tal proceso es el más rápido (sección II). De esta manera, el proceso bimolecular de abstracción de hidrógeno por los carbenos tripletes (135) puede competir favorablemente con el de inserción divalente en el enlace C-H. La intervención del estado triplete del carbeno se postula en base a los siguientes hechos:

a) El espectro electrónico de absorción muestra la existencia de dos estados electrónicos muy próximos entre sí (apartado 2.1.2), correspondiendo la transición más intensa a una



.La asignación de la transición más débil no está resuelta, habiendo dos opiniones acerca de ella, una de las cuales es la de que se trata de una transición  $T \rightarrow S, \Pi^* \leftarrow \Pi$ .

b) Existe evidencia experimental de que en la fotólisis de

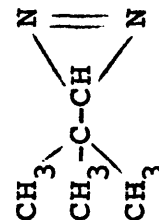
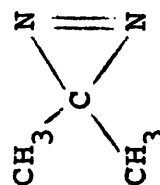
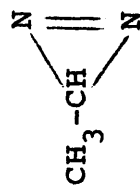
la diazirina se produce, fundamentalmente, metileno singlete, (132) mientras que se encuentra siempre presente algo de metileno triplete (133) . La fotólisis de la diazirina en presencia de un exceso de ciclopropano origina el producto de inserción esperado, el metilciclopropano, produciéndose, además, algo de etileno, con un rendimiento constante e independiente de la relación diazirina/ciclopropano en el rango 1:2 y 1:75. Esto sugiere la formación de algo de metileno que no puede insertarse en un enlace C-H pero que puede reaccionar con la diazirina para dar etileno. Esta situación es consistente con la suposición de que este metileno se forma en su estado triplete (133).

c) En la fotólisis de la 3-terc-butildiazirina (123) se hace necesario postular la formación de compuestos químicamente idénticos en cada caso, que se distinguen por sus diferentes tiempos de vida con respecto a la descomposición o isomerización. Frey sugiere que las moléculas de tiempos de vida mayores están en un estado triplete.

Tabla 27

Partición de la energía

Substrato	$\langle h\nu \rangle$ a	$E_{\max}^b$	$f(E)_{MP}$	olefina <sup>c</sup> $\sigma$	$E_{\exp}^d$	$E_{\exp} \times 100/E_{\max}$	referencias
$CH_3-CH=N=N$	65.6	61	85	9	30.6	50	e
$CH_3-CH=N=N$	65.6	61	90	6	35.6	58	f
$CH_3-CH_2-CH=N=N$	66.1	62	97	5	42.0 $\pm$ 5	68 $\pm$ 10	g
	65.6	62	95	3.7	39.0 $\pm$ 4	63	g
$CH_3-(CH_2)_2-CH=N=N$	68.0	65	97	5	39 $\pm$ 6	60 $\pm$ 9	h



91 107.3 93 38.6 36  
91 107.3 96 41.6 39

90.8 114.8 85.5 47 41

90.8 100.6 111 $\pm$ 6 58 $\pm$ 6 55 $\pm$ 6

e  
f

h

h

Tabla 27  
(continuación)

Todas las energías en  $\text{Kcal mol}^{-1}$  ; a) energía promedio de la luz absorbida; b) energía disponible para la partición; c) parámetros de la función de distribución de energías en la olefina excitada vibracionalmente; d) energía interna en el carbeno; e) modelo A para la descomposición del etileno, esta tesis; f) modelo B para la descomposición del etileno, esta tesis; g) referencia (29) ; h) esta tesis.

#### **IV. CONSTRUCCION DE UN LASER QUIMICO GASEOSO DE PULSO**

#### 4.1. Introducción

En 1917, realizando cálculos sobre el estado de equilibrio de un gas, Einstein (138) descubre que existen dos tipos de emisión: la espontánea y la estimulada. En la primera de ellas, el átomo cambia a un estado energético más bajo según un proceso regido por el azar. En la segunda, un fotón de energía igual a la diferencia de energías entre los dos estados energéticos considerados, el superior y el inferior, interactúa con el átomo en el estado superior y provoca el cambio hacia el estado inferior con la creación de un segundo fotón.

La emisión estimulada origina dos hechos de gran importancia de los que las propiedades de la emisión láser es tributaria. En primer lugar, el fotón producido por la emisión estimulada posee una energía casi igual a la del fotón causante de la emisión y de aquí que las ondas de luz asociadas con ellos deban de tener frecuencias muy próximas. En segundo lugar, las ondas de luz asociadas con los fotones están en fase. La luz es coherente.

En el caso de la emisión espontánea el proceso de creación de fotones está regido por el azar y la consecuencia es la de que las ondas de luz asociadas con ellos tienen sus fases determinadas por el azar. La luz es incoherente.

Bajo condiciones de equilibrio los estados moleculal



res excitados están poblados de acuerdo con la ecuación {104} de Boltzmann

$$N_{\text{excitado}} = N_{\text{fundamental}} \exp|-\Delta E/kT| \quad \{104\}$$

en donde  $\Delta E$  representa la energía de excitación. Para que el láser sea posible, se debe distorsionar el equilibrio de tal manera que surga una inversión de poblaciones,  $\Delta N$ , definida por la expresión {105}

$$\Delta N = (N - gN'/g') > 0 \quad \{105\}$$

en donde  $N'$  es la población del estado inferior y  $g, g'$  son las degeneraciones de los estados. En estas condiciones, un haz de fotones de frecuencias iguales a la de transición entre estados moleculares, que pase a través del medio, no será absorbido sino que será amplificado.

Hay varios caminos para crear la situación requerida de no equilibrio. Uno de ellos son las reacciones químicas. Los láseres químicos se definen como láseres en los que la inversión de poblaciones se efectúa mediante la canalización de la energía de una reacción química en determinados estados excitados de los productos.

Una molécula puede almacenar energía en los grados de libertad electrónicos, vibracionales, rotacionales y traslacionales. Sin embargo, la probabilidad de que la energía se acumule en estos grados de libertad y aparezca en la forma de

emisión láser químico difiere considerablemente. En una reacción exotérmica la molécula producto que acaba de formarse a partir del correspondiente complejo activado, se encuentra a alguna distancia de su estado de equilibrio y contiene, por tanto, energía en exceso que puede, en principio, ser cedida en dos formas, denominadas procesos radiativos o colisionales. Como es de suponer, existe siempre competición entre estos dos tipos de procesos. Desafortunadamente, la excitación electrónica no es frecuente en las reacciones químicas. La energía requerida para transiciones en la región óptica oscila entre  $41 \text{ Kcal mol}^{-1}$  ( $700 \text{ m}\mu$ ) y  $71 \text{ Kcal mol}^{-1}$  ( $400 \text{ m}\mu$ ). Por lo tanto, muchísimas reacciones químicas no aportan la energía suficiente para este tipo de excitación.

La mayoría de las reacciones químicas transcurren a través de los estados vibracionales excitados con energías comprendidas entre  $1$  y  $10 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , asociadas con un cuanto vibracional. Esto explica el por qué todos los láseres químicos investigados desde hace tiempo explotan la excitación vibracional. En una ocasión se ha observado la emisión láser rotacional pura y solo en los láseres de fotodisociación se ha observado la emisión láser desde estados electrónicos.

La ventaja que supone el autobombear en los láseres químicos se ve disminuida por varias limitaciones. En efecto, la mayor parte de los reactivos utilizados en los láseres químicos son altamente tóxicos o muy explosivos. Por ejemplo, el

tubo de un láser químico líquido contiene una solución de óxido de neodinio en oxiclورو de selenio. Si el tubo del láser se rompiera, ambos líquidos y sus respectivos vapores se escaparían y son tóxicos. Los láseres químicos de explosión tales como los de  $H_2$ ,  $Cl_2$  y  $H_2$ ,  $F_2$  no son solamente tóxicos sino que además la acción láser es pulsante. Se debe vaciar y rellenar el tubo de reacción para obtener un segundo pulso. Si los reactivos químicos se mezclan continuamente, la velocidad de mezcla determina la velocidad de reacción.

Otro serio inconveniente radica en el hecho de que las poblaciones en cada uno de los subniveles excitados multirrotacionalmente, ( $J = 1, 2, 3, \dots$ ), en un estado vibracional excitado depende, en general, de la temperatura ambiente. Tales distribuciones de población decrecen la posibilidad de ocupación de cualquier nivel particular desde el que ocurriría la emisión estimulada y reduce, así mismo, la potencial ganancia en el proceso.

Por último, el conocimiento detallado concerniente a la distribución de los productos de reacción en los niveles de energía se dispone solamente para algunas reacciones químicas. La reacción química mejor investigada es del tipo  $A+BC \rightarrow AB+C$ . Esto hace casi imposible la predicción teórica de los materiales aptos para los láseres químicos.

Los láseres químicos emplean quimiluminiscencia infrarroja. Como método de obtención de información cinética, se ha

comparado con otras técnicas espectroscópicas que tienen el mismo objetivo. El estudio de la emisión espontánea vibracional-rotacional se ha aplicado con éxito a las reacciones rápidas en fase gaseosa, pero este método presenta limitaciones experimentales debidas a los procesos de relajación que compiten con la emisión espontánea. Como opuesta a esta técnica de estado estacionario, los láseres químicos permiten las observaciones en el modo de pulso. Ya que la velocidad de la emisión estimulada puede ser mucho más rápida que la de la emisión espontánea, la resolución en el tiempo de las mediciones de los láseres químicos puede ser bastante elevada. Se puede decir que la velocidad de emisión bajo las condiciones de láser, se puede incrementar deliberadamente mediante un campo estimulante lo suficientemente intenso, de manera que exceda a cualquier otra velocidad colisional en el sistema.

#### 4.2. Descripción de un láser gaseoso

Se pueden distinguir tres pasos en la operación de un láser químico de pulsos:

- a) la iniciación del proceso químico de bombeo.
- b) la formación (y subsiguiente descenso parcial) de la inversión de poblaciones en la reacción.
- c) la extracción de energía del sistema de reacción.

El primer paso implica la preparación de los reactivos mediante la adición de alguna energía desde una fuente externa. Existen varios métodos de hacerlo. Los primeros láseres químicos se bombearon mediante técnicas de fotólisis de destello, y sigue siendo un método muy popular. Ultimamente, la iniciación de la reacción de bombeo mediante una descarga eléctrica va ganando adeptos ya que las descargas de geometrías transversales se han mostrado muy convenientes para la excitación de otros láseres moleculares, por ejemplo, el de  $\text{CO}_2$ . Comparando ambos métodos, puede decirse que la fotólisis de destello proporciona, en cierto modo, unas condiciones más limpias ya que la absorción de las moléculas, la sección eficaz para la absorción de un fotón y los efectos fotoquímicos se conocen bastante bien en la mayoría de los casos. Por otra parte, una descarga puede proveer una transferencia de energía más eficiente y permite, si se desea, una velocidad más alta de repetición del pulso.

Se han usado otras fuentes de energía tales como la disociación mediante ondas de choque y por haces de electrones de alta energía. Otra posibilidad que ha sido discutida es la de comunicar la energía mediante otro láser, preferentemente en el infrarrojo. (139) (140) (141).

Una característica importante, especialmente para los láseres de haluros de hidrógeno, es la de que el pulso de excitación sea muy rápido y la velocidad de bombeo alta con el fin de reducir el efecto de la desactivación vibracional.

El segundo paso, la formación de inversión de poblaciones ya ha sido discutida. Sin embargo, la ganancia (ampliación) en un láser se incrementa situando el medio láser activo entre dos espejos enfrentados por sus caras. Esta disposición de los espejos ya era utilizada y conocida bastante tiempo antes del advenimiento de los láseres y se le conoce como el interferómetro de Fabry-Perot. Consideremos lo que sucede cuando existe una inversión de poblaciones en un medio activo y una transición espontánea produce un fotón que viaja según el eje del sistema. Este fotón puede interaccionar con una molécula en un estado excitado y dar lugar a la emisión estimulada y a una onda, que se incrementa en amplitud, y que pasa a través del medio activo y sale hacia uno de los espejos. La amplificación, o ganancia, de la onda se incrementa posteriormente por sucesivas reflexiones entre ambos espejos que limitan la cavidad del láser. Un láser sin espejos puede actuar como amplificador; con

los espejos se convierte en un oscilador. En ambos casos, la condición necesaria para la operación es la de que exista una inversión en el medio activo.

El tercer paso, la extracción de energía del sistema de reacción se consigue de diferentes maneras. En una de ellas, uno de los espejos transmite ligeramente y se le suele denominar espejo extractor. La transmisión óptima del espejo extractor depende de la ganancia del láser. Si la transmisión es demasiado pequeña, se conseguirá muy poca o nula extracción de energía. Si la transmisión es demasiado alta, el número de pasos (reflexiones) en la cavidad óptica puede resultar insuficiente para lograr una ganancia, que supere las pérdidas. Como regla informal puede decirse que las transmisiones de 1% o 2% pueden ser buenas para una línea láser de baja ganancia, mientras que se puede utilizar una transmisión del 10% o superior si la ganancia es muy alta.

Un segundo procedimiento para la extracción de energía del sistema de reacción, muy utilizado en láseres gaseosos, consiste en recoger la porción reflejada sobre las ventanas de material transparente que limitan al recipiente de reacción. Tales ventanas están colocadas de modo que el ángulo formado por la normal a ellas en el punto de incidencia y el rayo incidente es igual al  $\arctg$  del índice de refracción del material de que está hecha la ventana. Hay que tener en cuenta que el índice de refracción es dependiente de la longi

tud de onda utilizada. Tal ángulo es conocido con la designación de ángulo de Brewster y posee la propiedad de que las pérdidas por reflexión son mínimas.

#### 4.3. Modos transversales

Un haz de fotones que se propaga a lo largo del eje óptico del láser se amplifica. De una manera general, un fotón que viaja en ángulo recto con el eje óptico no será amplificado para formar un haz laser ya que, aunque dicho fotón puede provocar muchas emisiones estimuladas, no lo serán en número suficiente para sobrepasar a las pérdidas, es decir, la ganancia será inadecuada.

Sin embargo, en el caso en el que una onda se propaga ligeramente fuera del eje óptico, puede ser capaz de sufrir varias reflexiones entre los espejos en un número de veces suficientes para obtener una ganancia superior a las pérdidas. El resultado de este es que la señal de salida del laser consiste o puede consistir de una variedad de complicadas figuras. Tales figuras son el resultado del laser que opera en lo que se ha denominado modos transversales. Tales modos tienen sus equivalentes, bien estudiados, en microondas y se designan con la misma notación es decir, como modos  $TEM_{pq}$  (electromagnéticos transversales). El modo usado con mayor frecuencia es el denominado modo  $TEM_{00}$  o modo unifase que se discute a continuación.



#### 4.3.1. El modo unifase o $TEM_{00}$

La distribución de intensidad de la sección transversal del modo  $TEM_{00}$  es gaussiana y se expresa con la ecuación {105}

$$I(x) = I_0 \exp(-2r/\omega^2) \quad \{105\}$$

en donde  $I_0$  es la intensidad en el centro (el eje óptico del láser),  $r$  es la distancia desde el centro y  $\omega$  es el valor de  $r$  para el que la intensidad ha disminuido hasta  $e^{-2}$  de su valor en el centro. El haz de luz correspondiente al modo unifase presenta un mínimo en el que el frente de onda es plano. El valor de  $\omega$  correspondiente a este punto se designa como  $\omega_0$ . Para que las pérdidas por difracción sean mínimas, la curvatura del frente de onda en un espejo deberá ser la misma que la curvatura de dicho espejo. De esta manera, la posición del mínimo,  $\omega_0$ , dependerá de los valores de los radios de los espejos empleados. Por ejemplo, si uno de los espejos es plano, el frente de onda será plano en el espejo.

El modo unifase no experimenta inversión de fase a través de su frente de onda como ocurre con los modos de órdenes superiores. Esto posee importancia en las aplicaciones interferométricas y en holografía. La divergencia semiangular del modo unifase viene dada por la ecuación {106}

$$\alpha_{TEM_{00}} = \frac{\lambda}{\pi \omega_0} \quad \{106\}$$

y el modo continua su propagación como una distribución Gaussiana. Así, es fácil demostrar que el 86,5% de la energía está contenida en el área de radio  $\omega$ . Tenemos entonces que en un pequeño ángulo hay concentrada mucha energía.

La relación que existe entre  $\omega$ ,  $\omega_0$ ,  $\lambda$  y la distancia,  $X$ , al mínimo de haz, viene dada por la ecuación {107}

$$\omega = \omega_0 \left( 1 + \frac{X^2 \lambda^2}{2 \omega_0^4} \right) \quad \{107\}$$

#### 4.4. Cavidad Optica

La cavidad óptica es la parte fundamental de cualquier sistema laser. Es aquí en donde tiene lugar la oscilación y la amplificación de la emisión estimulada originada por una situación de no equilibrio como es la inversión de población. En el centro de la cavidad óptica se sitúa el tubo laser en donde se produce la reacción química. En el caso de que la extracción de energía se realice mediante el haz reflejado en una de las dos ventanas de Brewster, tal como se ha indicado anteriormente, es conveniente que la absorción y la dispersión en los espejos se mantenga tan bajo como sea posible, llegando en el caso ideal a ser ambos espejos 100% reflectantes. Los espejos convencionales hechos de aluminio o plata resultan inadecuados en la mayoría de los láseres ya que su absorción es alta y son difíciles de conseguir reflectancias muy altas. Los espejos pa

ra láseres se fabrican casi siempre por deposiciones sucesivas de materiales dieléctricos altos y bajos, sobre substratos de la más alta calidad óptica.

Por las razones discutidas en la sección 4.3. el modo  $TEM_{00}$  es el más deseable de entre todos aquellos en los que el laser puede oscilar. La oscilación en este modo y la exclusión de modos de órdenes más altos se consigue mediante una elección cuidadosa de los componentes del laser.

Existen tres factores a considerar: limpieza, diámetro del tubo laser y la elección de los espejos de adecuado radio de curvatura.

La ganancia del modo  $TEM_{00}$  es, generalmente, mayor que la de los modos de órdenes mayores. La salida de un laser consistirá, en general, de modos transversales de órdenes elevados a menos que se constriña a operar en el modo unifase en cuyo caso los demás modos no oscilarán por no experimentar amplificación. Se puede conseguir la oscilación única del modo unifase aumentando las pérdidas para los modos de órdenes mayores. Esto se consigue aprovechando el hecho de que los modos de órdenes altos poseen grandes diámetros del haz y grandes divergencias por lo que cualquier diafragma situado en la cavidad del laser incrementará las pérdidas de los modos de órdenes altos con respecto a las pérdidas del modo unifase.

#### 4.4.1. Configuraciones

El uso de un diafragma en la cavidad láser no es siempre factible particularmente cuando se diseña el láser como una unidad sellada o cuando los espejos están muy próximos al tubo que contiene al medio activo. Una opción mejor es el empleo del propio tubo laser como diafragma y escoger los radios de los espejos de manera que la relación entre el diámetro del haz del modo fundamental y el diámetro del tubo laser pueda ajustarse variando la separación entre los espejos.

Existen varios tipos de configuraciones de la cavidad resonante (142), y estas se muestran en la Tabla 28. De todas ellas, solo tres la confocal, la hemisférica y la de grandes radios son de interés en los láseres gaseosos por lo que la siguiente discusión solo tratará de dichas tres configuraciones:

**TABLA 28**  
**Configuraciones de los espejos en la cavidad óptica**

Configuración	Característica <sup>a</sup>
plano paralela	$r_1 = r_2 = \infty$
grandes radios	$r_1 \gg L, r_2 \gg L$
confocal	$r_1 + r_2 = 2L$
concéntrica	$r_1 + r_2 = L$
hemisférica	$r_1 = L, r_2 = \infty$

a)  $r_1$  y  $r_2$  son los radios de curvatura de los espejos y  $L$ , la distancia entre ellos

a) radios de curvatura grandes

Aparentemente resulta intuitivo el hecho de que si los radios de curvatura del modo  $TEM_{00}$  se hacen coincidir con los de los espejos se obtendrían unas pérdidas más bajas y por lo tanto una salida más potente y estable. Sencillos cálculos indican que en tal caso los radios de curvatura de los espejos deberían ser mayores que 100 m, es decir, serían prácticamente espejos planos y los espejos planos presentan serias dificultades de alineación. Por otra parte, la fabricación de espejos de radio de curvatura mayor que 20 m presenta grandes inconvenientes. Así pues, en la práctica se utilizan espejos de radios de curvatura menores que 20 m. Resultan más fáciles de alinear que los espejos planos (la exactitud de alineación requerida es de unos 10 segundos) y hacen intervenir un gran volumen del medio activo. Los láseres que requieren salidas de potencia elevada emplean generalmente esta configuración.

El tamaño mínimo de la mancha,  $\omega_0$ , que se obtiene para el modo unifase utilizando dos espejos de gran radio de curvatura, así como el tamaño de la mancha en los espejos,  $\omega$ , vendrá dado por la ecuación {108}:

$$\omega_0^4 = \omega^4 = \frac{\lambda^2}{\pi^2} \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} L \quad \{108\}$$

en donde  $r_1$  y  $r_2$  son los respectivos radios de curvatura y  $L$ , la longitud de la cavidad óptica. Así, cualquier cambio en  $L$

repercute ligeramente sobre  $\omega$ . Por ejemplo, si  $L = 40$  cm y  $r_1 = r_2 = 10$  m y  $\lambda = 488$  m $\mu$  entonces  $\omega = 0.469$  mm. Si  $L$  se aumenta hasta 50 cm.  $\omega$  solo se incrementa hasta el valor de 0.496 mm.

Resulta evidente que la configuración de grandes radios no resulta muy útil en aquellos casos en los que la selección del modo unifase se logra mediante la reducción del diámetro del haz.

#### b) Confocal

Si los radios de los dos espejos se reducen hasta que sus focos coinciden, la configuración recibe el nombre de con focal. Como cabría esperar, el volumen del modo unifase se reduce si se utiliza esta configuración. Para una configuración confocal trabajando en el modo unifase y con ambos espejos de igual radio de curvatura, se puede demostrar (142) las relaciones {109}

$$\omega^2 = \frac{\lambda}{\pi} r \quad \{109\}$$

$$\omega_o^2 = \frac{\lambda}{2\pi} r$$

En algunas clases de láseres es conveniente mantener el tubo laser tan pequeño como sea posible y de esta manera el sistema resonante escogido deberá tener el más pequeño volumen del modo unifase. Diferenciando la ecuación {108} con respecto a  $L$  se ve que la configuración confocal cumple el re

quisito.

De nuevo, como en el caso anterior, el diámetro del modo depende ligeramente de la longitud,  $L$ , de la cavidad óptica. Es aconsejable utilizar una configuración confocal tal que  $(r_1 + r_2)$  sea ligeramente superior a  $2L$ , ya que de esta forma nos aseguramos de que las condiciones de trabajo corresponden a las de pérdidas bajas con lo que la calidad de los espejos y ventanas de Brewster ya no resulta excesivamente crítica.

La configuración confocal es, con mucho, la de más fácil eliminación, ya que solo se exige una exactitud de 1.5 minutos de arco. Además, es la que presenta una mayor discriminación frente a modos de órdenes superiores: la ganancia para el modo unifase,  $TEM_{00}$ , es como mínimo 25 veces superior a la correspondiente a los otros modos de órdenes mayores.

### c) Hemisférica

La configuración hemisférica se construye con un espejo esférico de radio de curvatura igual a  $L$  y un segundo espejo plano. Resulta así un modo que posee un gran diámetro en el espejo esférico y una mancha de tamaño limitado por la difracción, en el espejo plano. Las expresiones para  $\omega_1$  y  $\omega_0$  en este caso resultan ser las relaciones {110}

$$\omega_1^4 = \frac{\lambda^2}{\pi^2} \frac{r_1^2 L}{r_1 - L} \quad \{110\}$$

$$\omega_0^4 = \omega_2^4 = \frac{\lambda^2}{\pi^2} L(r_1 - L)$$

en donde  $r_1$  es el radio de curvatura del espejo esférico. Resulta claro que en la práctica  $r_1$  tendrá que ser forzosamente menor que  $L$  para trabajar así en la región de las pérdidas bajas. Como ejemplo, si suponemos que  $\lambda = 488 \text{ m}\mu$  y  $L = 50 \text{ cm}$  y se exige que  $\omega_1 = 1 \text{ mm}$ , entonces  $r_1 - L = 3 \text{ mm}$ .

Se deduce de la ecuación {110} que un pequeño cambio en  $L$  tiene un considerable efecto sobre el valor de  $\omega_1$ . Así pues, la configuración hemisférica se utilizará cuando se necesite la eliminación de los modos de órdenes superiores mediante la variación del diámetro del modo.

La sensibilidad para la eliminación de esta configuración es casi igual a la de la configuración confocal y por lo tanto, relativamente fácil de alinear.

Resumiendo:

- a) Se utilizará la configuración de grandes radios cuando se necesite una señal de salida de la más alta potencia posible. Esta hace máximo el uso del medio activo del láser, acompañado de fácil alineación y libre de fluctuaciones de intensidad. La operación en el modo unifase está asegurada mediante la elección cuidadosa de la separación entre espejos y del diámetro del tubo, evitando toda suciedad y utilizando espejos y ventanas de Brewster de la más alta calidad óptica.
- b) Se utilizará la configuración hemisférica cuando no sea tan



importante la potencia de la señal de salida pero resulte imprescindible la operación en el modo unifase trabajando en condiciones adversas.

- c) Se utilizará la configuración confocal cuando se necesite una ganancia elevada en un tipo de laser tal que el diámetro del tubo sea el más pequeño posible.

#### 4.5. Construcción del sistema laser químico gaseoso

##### 4.5.1. Cavityad óptica

La cavityad óptica, tal como se ha expuesto anteriormente, está constituida por el tubo de reacción y los dos espejos, en este caso ambos con una reflectancia del 100%, que la limitan.

Los espejos utilizados aquí para la realimentación de la cavityad resonante, son de igual radio de curvatura, y sus superficies externas de oro (Broomer Research CORP.). Las características son las siguientes:

radio de curvatura	= 1 y 2 metros, respectivamente
diámetro	= 2.54 cms.
espesor	= 0.64 cms.

Se ha elegido la configuración confocal ya que, por las razones dadas, en el apartado (4.4.1.) es lo que permite

una ganancia máxima con un mínimo volumen de reactor. Para situarnos en la región de las pequeñas pérdidas la longitud de la cavidad óptica,  $L$ , se ha tomado menor que el radio de curva tura,  $r$ , de los espejos. Así, cuando los espejos utilizados fueron los de  $r = 2\text{m}$  la longitud de la cavidad fué  $L = 1\text{ m}$  y con los espejos de  $r = 1\text{m}$ ,  $L = 0.85\text{ cm}$ .

Los espejos se montaron sobre unos soportes (figura 16) adecuados para lograr la alineación de la cavidad óptica deseada.

El reactor está formado por un tubo de cuarzo limitado en sus extremos por ventanas de zafiro. El cuarzo utilizado ha sido el de las calidades espectrosil y vitreosil, respectivamente. El de la calidad espectrosil presenta una transmitancia, prácticamente, del 100% hasta los 200  $\text{m}\mu$  y el vitreosil, hasta los 250  $\text{m}\mu$ . Se han utilizado tubos de cuarzo de 7.5, 10.5 y 14 mm de diámetro interno, variando su longitud desde 50 cms a 90 cms. Los dos extremos están unidos a adecuadas rótulas exentas de grasa (Rotulex) con Araldite. Los terminales de dichas rótulas están cortados a bisel de manera que el ángulo formado por el eje del tubo de reacción y la normal a la sección en este punto sea en uno de los casos el ángulo de Brewster y en el otro, un ángulo diez grados menor. Las ventanas de zafiro están unidas a estos terminales mediante Araldite. El ángulo de Brewster para el zafiro ( $n = 1.768$ ) es de  $60.5^\circ$ . Las ventanas utilizadas tienen un pu

lido óptico por lo que las pérdidas por difracción pueden ser de consideración, fundamentalmente, si el laser de prueba fuera de ganancia pequeña. Pero no es este el caso.

#### 4.5.2. Sistema de iniciación

El método de iniciación utilizado aquí es el de fotólisis de destello. El sistema empleado es uno de la casa Applied Photophysics Ltd. compuesto por una unidad de carga (máximo 25 Kv), un banco de condensadores de descarga rápida con una capacidad inicial de  $8\mu\text{F}$ , que posteriormente se incrementó a  $18\mu\text{F}$  con la adición de un condensador de  $10\mu\text{F}$  de la casa Hivotronic, y dos lámparas de destello(Xenon), montadas en serie. Cuando se utilizaron estas lámparas, el conjunto formado por estas y el tubo de reacción quedó acoplado ópticamente mediante la utilización de papel de aluminio.

El sistema original de dos lámparas situadas paralelamente al tubo de reacción tiene sus inconvenientes desde el punto de vista de la comodidad de la alineación de la cavidad óptica. Para soslayar esta dificultad se diseñó un tipo de lámpara de destello, concéntrica con el tubo de reacción, de muy cómodo manejo y que además ofrece la posibilidad de realizar la fotólisis de destello en vacío de la mezcla reaccionante. Los electrodos de tales lámparas lo constituyen las mismas piezas metálicas de cierre (figura 17). La longitud de estas lámparas es la correspondiente a la porción de cuarzo del tubo

de reacción, así, su longitud varía desde 50 a 90 cms. Se han llenado estas lámparas en todos los casos con Xe, N35(SEO). Se ensayaron diferentes valores de la presión de llenado, siendo los utilizados los de 18, 9 y 6 Torr, respectivamente, correspondiéndose la presión más pequeña con la mayor longitud de la lámpara, y viceversa.

Las características espectroscópicas del destello de estas lámparas, mostrado uno de ellos en la figura 12, son las siguientes.

anchura a media altura  $\sim 20 \mu s$

tiempo transcurrido hasta alcanzar el máximo  $\sim 10 \mu s$

energía teórica máxima alcanzable  $\leq 3600$  julios

La pared externa de las lámparas lo constituye un tubo de vidrio Pyrex de las dimensiones adecuadas, mientras que la superficie interna es de cuarzo. Esto constituye una ventaja desde el punto de vista económico.

Hay que resaltar aquí la gran importancia que tiene el hecho de que el tubo de reacción y la lámpara de destello estén perfectamente aisladas entre sí ya que cualquier vibración transmitida al tubo de reacción anula la ganancia del sistema y no es posible obtener emisión laser.

#### 4.5.3. Sistema de detección del pulso

El pulso de luz en que consiste la señal de salida del laser aquí descrito, procedente de una de las ventanas de

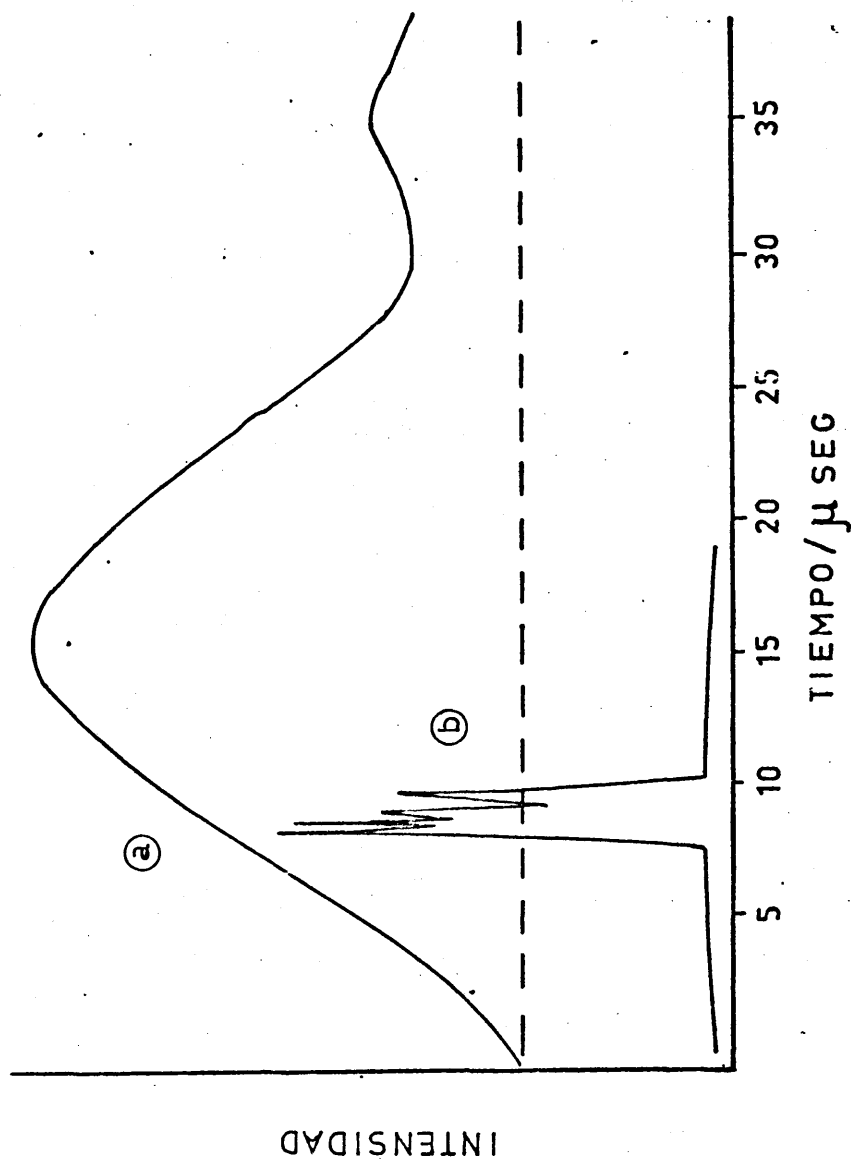


Figura 12.- Emisión estimulada en la fotólisis de destello de  $\text{CH}_3\text{I}$ . a) Trazo superior: intensidad relativa del destello de la lámpara; b) trazo inferior: pulso laser.

zafiro que limitan al tubo de reacción, es guiado y focalizado por espejos que pueden ser de características menos exigentes que los que constituyen la cavidad óptica, sobre un detector de infrarrojo, RPy77, de la casa Mullard, cuyas características son las siguientes:

- posee un elemento fotoconductor de antimoniuro de indio
- recomendado para la operación a temperatura ambiente
- sensible a la radiación infrarroja que se extiende hasta  $7 \mu\text{m}$
- destinado al uso con radiación pulsada o modulada
- máximo de respuesta: 5 a  $6.5 \mu\text{m}$
- temperatura de operación:  $20^{\circ}\text{C}$
- constante de tiempo:  $<0.1 \mu\text{s}$
- resistencia de la célula:  $950\Omega$
- respuesta:  $\geq 1\text{V/W}$
- alimentación típica: 10 mA

El detector se alimentó con pila con el fin de obtener una corriente estable de alimentación. El detector se alojó en una pieza metálica que realiza la función de sumidero de calor, puesto que como se comprende fácilmente, el calor desarrollado por la corriente de alimentación disminuiría su eficacia.

Dada su naturaleza fotoconductiva, al incidir sobre él el pulso laser provoca una disminución en su resistencia

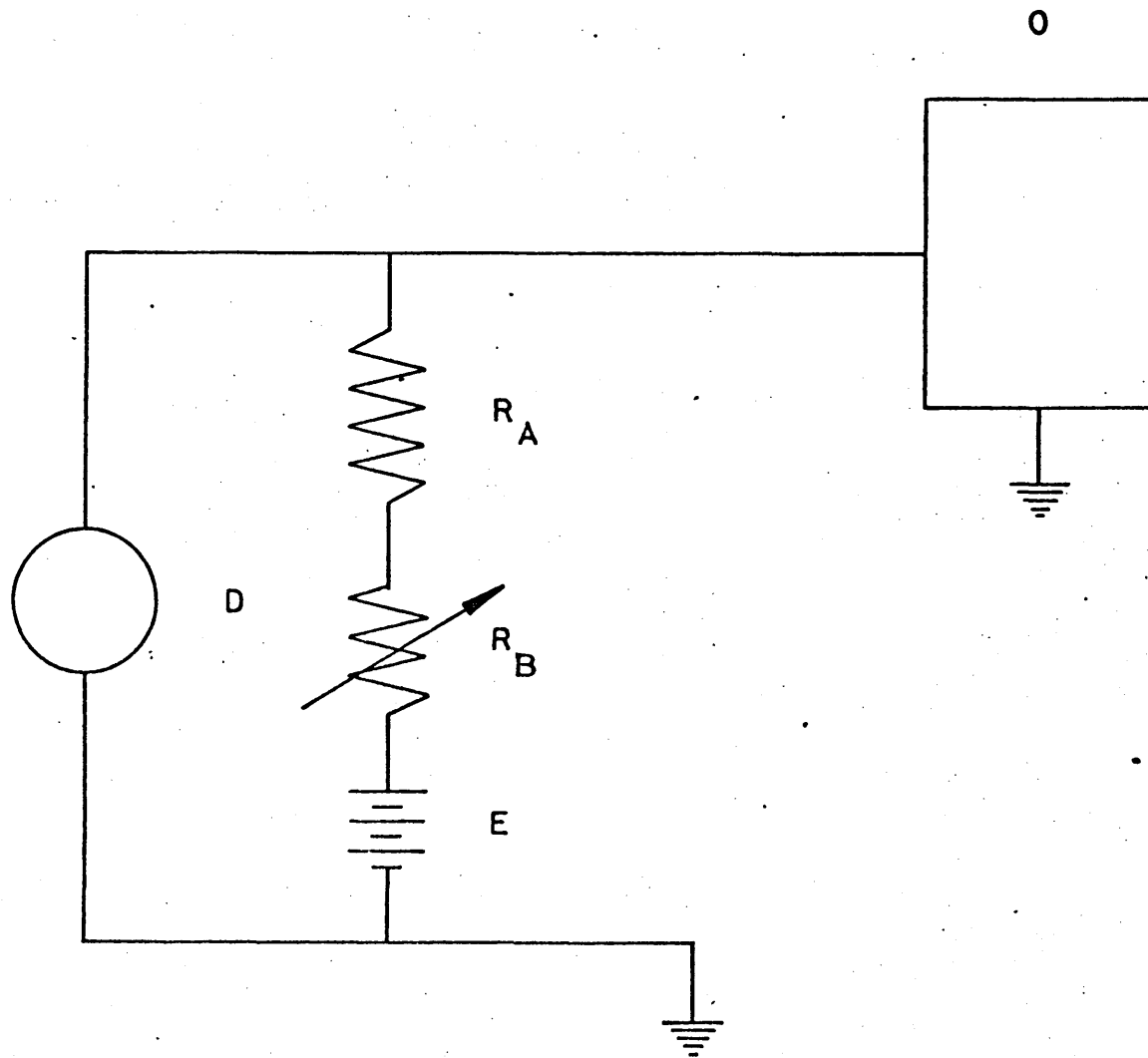


Figura 13.- Circuito de detección del pulso laser. D: detector de infrarrojo de InSb (resistencia interna a temperatura ambiente 930 Ohm.).  $R_A$ : resistencia de 560 Ohm.  $R_B$ : potenciómetro de 1000 Ohm. E: fuente de alimentación de 27 V. O: osciloscopio.

y por lo tanto, en la del circuito, figura 13, lo que se traduce en un cambio de la caída de potencial. Tal variación puede ser registrada mediante un osciloscopio que reúna los requisitos necesarios. Aquí se ha utilizado un osciloscopio Hewlett-Packard modelo 184A, dotado de memoria y de dos velocidades de escritura, conjugado con un amplificador vertical de dos canales, modelo 1801A, y una base de tiempos y generador de retraso, modelo 1821A. Los límites de sensibilidad de este conjunto son de 1 mv/división y 0.1  $\mu$ s/división.

El disparo del osciloscopio, trabajando en barrido único, se logra mediante la señal inducida en una espira colocada en la zona próxima a la de fotólisis.

El análisis espectral del pulso puede lograrse haciendo pasar a través de un monocromador de alta resolución, situando el detector de infrarrojo en la rendija de salida de éste. Así mismo, es interesante el bifurcar el pulso antes de su entrada al monocromador, ya que de esta forma se puede comparar, sobre la pantalla del osciloscopio, las señales correspondientes al pulso global y la correspondiente a la longitud de onda que señala el marcador del monocromador. El monocromador utilizado es uno de 0.5 m (Jarrell-Ash) dotado de una red de difracción intensificada a 2.1  $\mu$ m. La alineación y calibrado del monocromador se hizo con la ayuda de un laser comercial de He-Ne ( $\lambda = 632.8 \text{ m}\mu$ ), encontrándose un desfase, con la red de difracción de infrarrojo de 0.5  $\text{m}\mu$ , ya que el orden con el que se realizó el calibrado debería salir a 316.4  $\text{m}\mu$  y sin embargo la lectura en el contador marcó 316.9  $\text{m}\mu$ .



#### 4.5.4. Sistema de alto vacio.

Para el manejo de reactores y productos, así como para su purificación, se ha diseñado y montado una línea de alto vacio, con llaves de teflón y juntas sin grasa.

Dicha línea, cuyo esquema puede verse en la figura 14, se construyó con tubo de vidrio Pyrex de 15 mm de diámetro interno y consta de las siguientes partes:

- a) Dieciseis llaves de cierre de teflón, de la casa Young Acton que permiten aislar entre sí distintas secciones de la línea de vacio y dos llaves de "Pobel" de grasa de triple paso.
- b) Siete rótulas de teflón, de la casa Rotulex, que permiten unir a la línea de vacio los tomamuestras, ampollas de Xenon y globos con mezcla reaccionante.
- c) Un manómetro de mercurio y un "Penning", con escala graduada desde  $10^{-3}$  a  $10^{-7}$  Torr cuya cabeza se conecta a la línea mediante un cono de vidrio y una llave de teflón.
- d) Una zona de producción de vacio. Está constituida por una bomba rotatoria de aceite, a paletas, de la casa Oliveras tipo 013, con lo que se consigue un vacio del orden de  $10^{-3}$  Torr y una difusora de aceite con la que se consigue un vacio dinámico  $\geq 10^{-6}$  Torr. Esta zona está aislada del resto de la línea por un borboteador enfriado a la temperatura del nitrógeno liquido. Un segundo borboteador, a la misma temperatura, se intercala entre la difusora de aceite y la bomba rotatoria

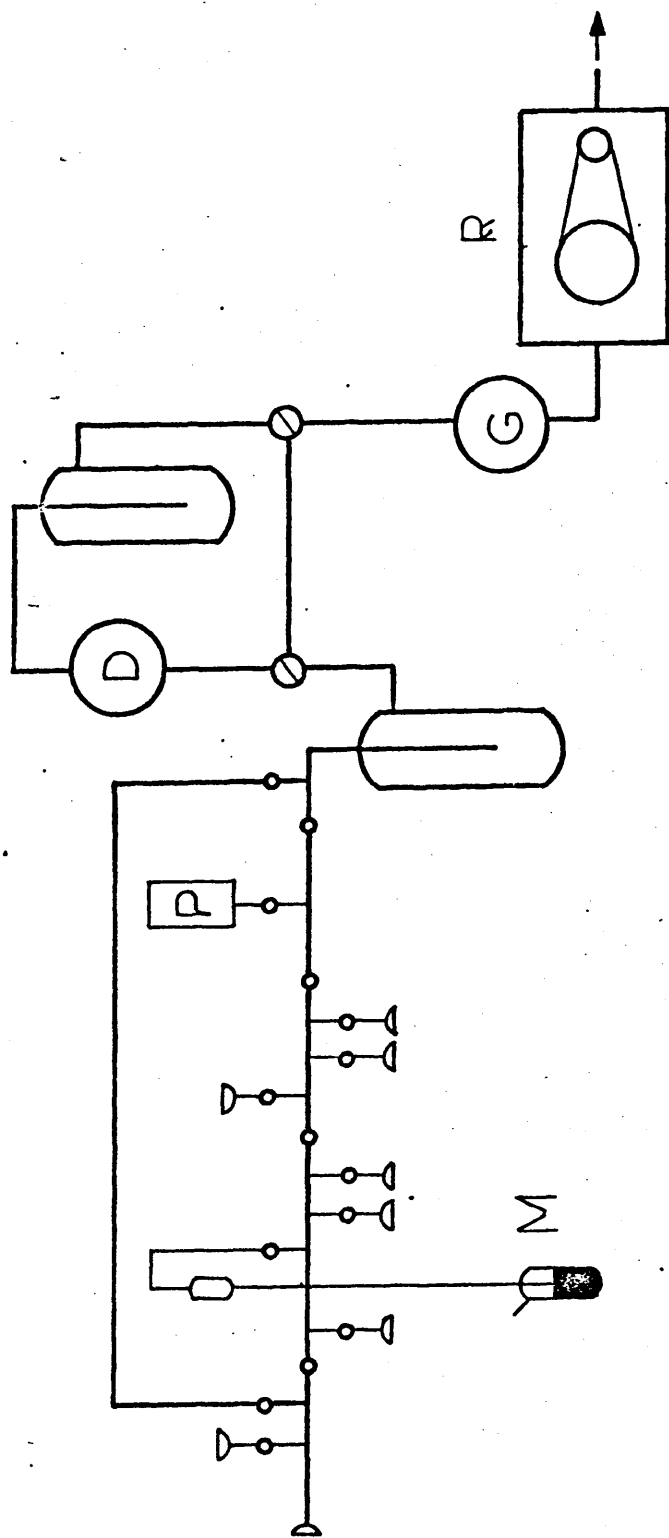


Figura 14.- Línea de vacío sin grasa. R: bomba rotatoria. G: globo de seguridad.  
D: difusora de aceite. P: Penning. M: manómetro de mercurio.

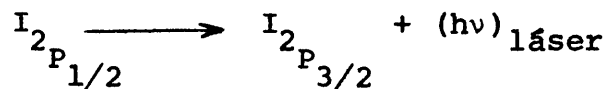
Se intercala un globo de seguridad entre la bomba rotatoria y el resto de la línea para impedir la inundación de la línea por el aceite de la bomba, en caso de avería.

Las dos llaves de triple paso, marca "Pobel" , que están situadas en la zona de producción de vacío, se engrasan con grasa de alto vacío de la casa Edwards, estable hasta una temperatura de 450°C..

#### 4.6. Funcionamiento del sistema láser. Prueba con el láser de $\text{ICH}_3$ (143)

Para el funcionamiento de un sistema como el descrito hasta aquí es necesario realizar una serie de operaciones tales como la alineación de la cavidad óptica, la introducción de los reactivos en el tubo de reacción, la excitación de la mezcla mediante un destello, la detección del pulso láser y su análisis espectral. Cada una de estas operaciones se detallan, por separado a continuación.

Para la prueba del sistema construido se utilizará la emisión láser producida en la transición.



que se origina en la fotodisociación del  $\text{ICH}_3$  (143)

#### 4.6.1. Alineación.

Se dice que dos espejos están alineados cuando las rectas imaginarias, normales al centro de cada espejo, coinciden. Una alineación exacta de los espejos suele ser de capital importancia, como es el caso de los láseres gaseosos en los que la longitud de la cavidad óptica es, normalmente, superior a un metro. Evidentemente, cuanto más pequeña sea la cavidad, la exigencia en la alineación será menor.

Una herramienta muy útil en la alineación de los espejos y en la determinación de la posición exacta de los detectores y monocromador es el pequeño láser de He - Ne comercial.

Se llevó a cabo un primer intento de alineación de la cavidad óptica conforme al siguiente procedimiento:

Se sitúa el láser de He-Ne de manera que el haz de luz quede centrado sobre el eje del tubo de cuarzo de reacción. Se asegura la posición del láser de He - Ne, y a continuación se coloca en el extremo opuesto de la cavidad el correspondiente espejo montado sobre su respectivo soporte. Se ajusta la posición del espejo de manera que el haz reflejado coincida con el haz incidente. Al mismo tiempo, las porciones de haz reflejadas fuera de la cavidad por las dos ventanas de Brewster indican la posición correcta de los detectores y monocromador, respectivamente. A continuación se sitúa el segundo espejo que configura la cavidad óptica, siendo alineado éste mediante la reflexión del haz del láser de He-Ne sobre la superficie trasera, de manera que vuelvan a coincidir los haces incidente y reflejado. De esta manera ambos espejos y el tubo de reacción quedarán alineados.

Los inconvenientes encontrados a este método han sido varios. El primero de ellos radica en la divergencia del haz del láser. En efecto, si se tiene en cuenta (apartado 4.4.1.) que la exactitud requerida es de 1.5 minutos de arco, o lo que es equivalente, de 0.44 mm de desviación por metro de longitud se tendrá que a los 5 m (distancia recorrida, en nuestro caso, por el haz tras reflejarse sobre el espejo más lejano de los dos que limitan la cavidad óptica) la desviación permitida es de 2 mm. Por otra parte, a una distancia de 10 m. el haz de luz del láser He-Ne utilizado ( $\omega_0 = 0.5 \text{ mm}$ ) fijándonos únicamente en el modo  $TEM_{00}$  que es el de menor divergencia, presenta un valor de  $\omega = 4 \text{ mm}$  es decir la señal que se obtiene es un círculo de casi 10 mm de diámetro con lo que queda puesta de manifiesto la indeterminación intrínseca del procedimiento de alineación descrito. El uso de lentes convergentes se hace necesario para disminuir, lógicamente, el tamaño de la señal pero debido a que deben pasar por ella los haces incidente y reflejado sobre el espejo en cuestión, se comprende fácilmente los inconvenientes de su uso para lograr que la reducción en el tamaño de imagen sea la necesaria. En los trabajos realizados en el laboratorio se consiguió una definición lo suficientemente pequeña como para poder corregir la trayectoria del haz reflejado con la precisión requerida.

Otro inconveniente, que dificulta enormemente la alineación del segundo espejo, radica en el hecho de que al incidir el haz sobre su superficie trasera, pulida, se producen varias reflexiones, una sobre la propia superficie pulida externa y otra sobre la superficie interna, convexa del depósito de oro que hacen imposible la alineación. Para evitar esto, ha de tenerse en cuenta que existe una única posición del espejo en el que éste se encuentra alineado con el resto de la cavidad óptica y dicha posición corresponde al punto de la superfi-

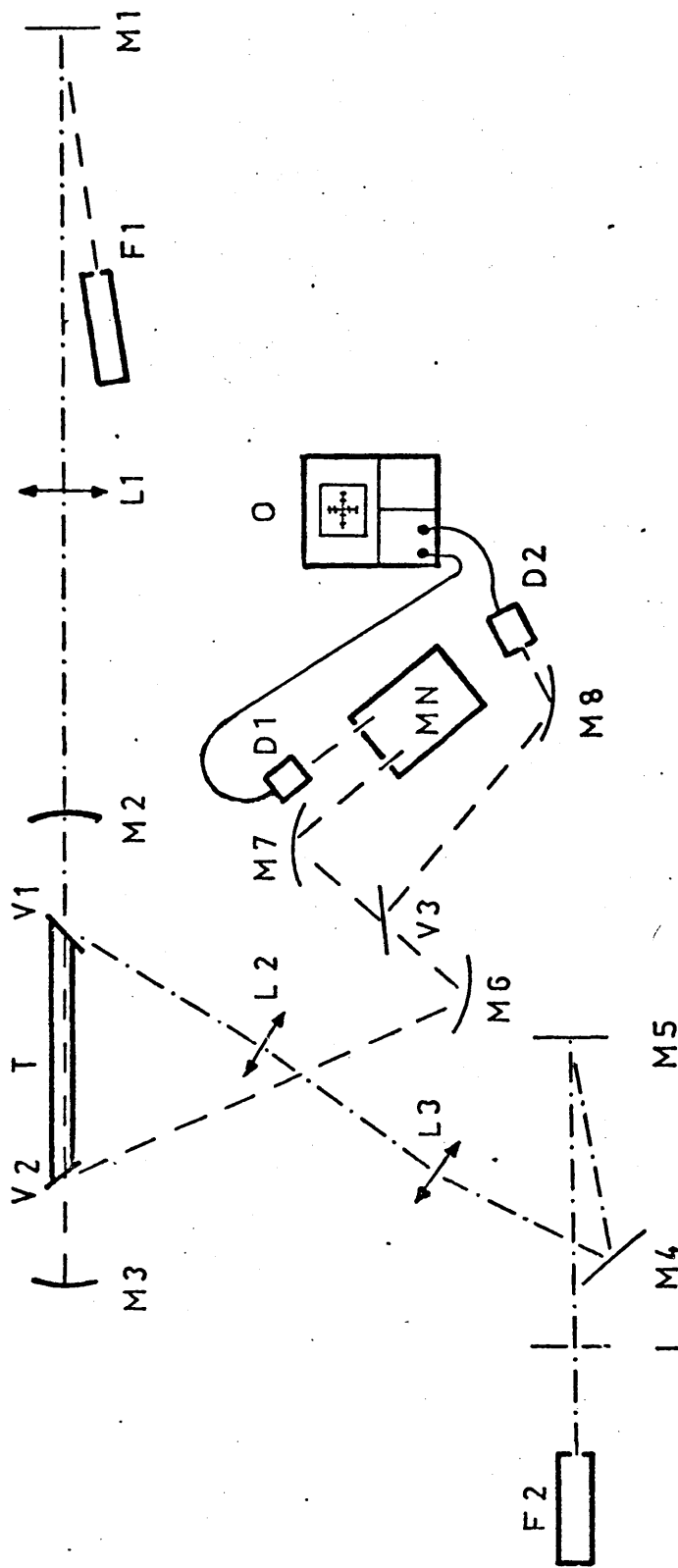


Figura 15.- Esquema general del sistema de alineación y detección. M1, M4 y M5: espejos, planos de aluminio. M2 y M3: espejos cóncavos de oro, calidad laser. M6, M7 y M8: espejos cóncavos de aluminio. L1, L2 y L3: lentes convergentes. V1, V2 y V3: ventanas de zafiro, pulido óptico. MN: monocromador. D1 y D2: detectores de infrarrojo. O: osciloscopio con memoria. T: tubo de reacción de cuarzo. I: diafragma. F1 y F2: láseres de He-Ne.

cie externa en el que el haz incidente, sea simultáneamente perpendicular tanto a la externa como a la convexa del depósito de oro, ya que así el haz no sufrirá desviación alguna. Para conseguir alcanzar tal posición, lo primero a conseguir es situar la cara externa perpendicular al haz incidente, lo que puede lograrse en bastante aproximación con los mandos de que está dotado el montaje del soportaespejos. Una vez hecho esto, se necesitan dos nuevos grados de libertad en el soportaespejos de manera que el espejo en cuestión se desplace, perfectamente, vertical y horizontal hasta que se logre que las dos señales correspondientes a las dos reflexiones comentadas coincidan entre si, momento en el que también coinciden sobre la señal original (de referencia). De nuevo, se pone de manifiesto las dificultades que se han de superar, por lo que dicho procedimiento de alineación fué deshechado.

El procedimiento de alineación seguido en este trabajo. ha sido uno desarrollado aquí y que se realiza de la manera siguiente (figura 15).

- a) Mediante un láser de He-Ne, Fl, se alinea el tubo de reacción, T, y el espejo más lejano, M3, en la forma descrita anteriormente. Por las razones dadas acerca de la divergencia del haz del láser, se necesitó la utilización de una lente convergente, L1, cuya distancia focal fue  $f_1 = 1.7 \text{ m}$ . La definición así conseguida fue la suficiente como para obtener una exactitud dentro de los límites de error tolerados ( $\pm 4 \text{ mm}$ ).
- b) Una vez alineado el espejo M3, la porción de haz reflejado sobre la ventana de zafiro V2 es focalizada mediante dos espejos concavos (superficie de iluminación) M 6 y M 7 sobre la rendija de entrada del monocromador, MN, situando frente a la rendija de salida un detector

de infrarrojo (apartado 4.5.3.), D1, que esté conectado a una entrada del osciloscopio, O. Entre los espejos M 6 y M 7 se intercala una ventana de zafiro, V 3, de manera que se refleje una nueva porción del haz que proviene de V 2. Esta porción de haz es focalizada por un espejo cóncavo de aluminio, M 8, sobre otro detector de infrarrojo, D 2, que así mismo está conectado a la otra entrada del osciloscopio, O. De esta manera se obtiene una comparación de ambas señales, la que proviene de D 1 y la de D 2.

- c) La porción de haz de láser, procedente de F 1, que se refleja sobre la ventana de Brewster (zafiro), V 1, se la hace pasar sucesivamente a través de dos lentes convergentes, L 2, y L 3, de distancias focales,  $f_2 = 0.9$  m y  $f_3 = 1$  m separadas entre sí 1.8 m y mediante dos espejos de aluminio, M 4 y M 5, es conducido hacia el orificio de salida del segundo láser de He-Ne, F 2, pasando previamente por un diafragma, I, cuyo orificio posee un diámetro de 2 mm y que se utiliza como referencia en el proceso de alineación.
- d) A continuación se pone en funcionamiento el segundo láser de He-Ne, F 2, de manera que coinciden los dos haces, el correspondiente a éste, F 2, y al de, F 1, tomando como referencia la imagen de ambos sobre M 1. A veces, se utiliza como criterio auxiliar un fino hilo que interpuesto en el camino de los dos haces permite comprobar si se obtiene una o dos imágenes sobre él. Una vez conseguida la fusión de ambos haces se asegura la posición del láser, F 2.
- c) En este momento, se coloca el espejo, M 2, que se alinea por la sup. trasera de un modo grosero según el procedimiento descrito en primer lugar. Para conse-



guir una alineación correcta de dicho espejo se utilizará como referencia el diafragma, I, modificando la posición de M 2 hasta lograr que el haz incidente que proviene de F 2 y el reflejado en M 2 coincidan, lo que se comprueba viendo si sobre el diafragma, I, existen imágenes o no. Cuando ambos haces pasen por el orificio de éste sin producir sobre él imágenes se podrá estar seguro de que los haces coinciden ya que el camino recorrido desde el espejo, M 2, al diafragma, I, es de unos cinco metros y por lo tanto la desviación permitida es de 2 mm, valor igual al diámetro del orificio del diafragma de referencia

#### 4.6.2. Purificación, preparación e introducción del reactivo en el tubo de reacción.

El yoduro de metilo utilizado ( May end Baker L.T.D) en la prueba del sistema construido y descrito en las secciones precedentes, se purificó mediante las destilaciones realizadas en la línea de vacío, descrita en el apartado 4.5.4. En cada destilación solo se recogieron las fracciones centrales, deshechándose el resto.

La preparación de mezclas gaseosas de  $\text{CH}_3\text{I}$  (p.e.  $42^\circ\text{C}$ ) y Argon se llevó a cabo de la siguiente manera: en un globo con cierre de teflón (Young Acton) y toma de condensación de gases, al que previamente se le mantuvo durante quince minutos a una presión de  $10^{-5}$  Torr, unido a la línea de vacío, se destila  $\text{CH}_3\text{I}$  purificado hasta la presión deseada, condensándolo inmediatamente después a 72 K con la ayuda de un frasco Dewar. Una vez retirado el frasco Dewar se introduce Argon, N39 (SEO) hasta que la presión alcanza el valor fijado, momento en el que se cierra la llave de teflón y se calienta

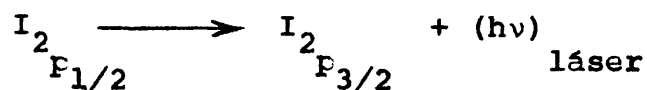
la zona en donde aún está solidificado el  $\text{CH}_3\text{I}$ , hasta que todo el se vaporiza, obteniéndose así la mezcla de  $\text{CH}_3\text{I}$  y Argon en la proporción requerida. El globo de Pyrex está protegido mediante papel de aluminio para evitar algún efecto de la luz sobre el  $\text{CH}_3\text{I}$  aunque realmente es innecesario puesto que el  $\text{CH}_3\text{I}$  no absorbe luz significativamente a  $\lambda > 290 \text{ m}\mu$ .

La introducción del  $\text{CH}_3\text{I}$  purificado, solo y mezclado con Argon, en el tubo de reacción se lleva a cabo con la ayuda de la línea de vacío descrita y que se halla unida al tubo de reacción mediante un codo de vidrio Pyrex de igual sección que el resto de la línea de vacío y cuyos extremos son sendas rótulas sin grasa (Rotulex). Previo a la introducción del reactivo, el tubo de reacción es sometido a una presión de  $10^{-5}$  Torr durante quince minutos. Una vez se alcanza en el interior del tubo de reacción la presión deseada de reactivos se aísla éste cerrando la llave de teflón de que está dotado, haciéndolo con sumo cuidado para evitar brusquedades que, a pesar de la fuerte fijación de los correspondientes soportes del tubo, podrían modificar la alineación de la cavidad óptica.

#### 4.6.3. Detección y análisis espectral de la emisión láser.

La fotólisis del reactivo contenido en el tubo de reacción se llevó a cabo mediante el sistema descrito en el apartado 4.5.2. Cuando se fotolizó  $\text{CH}_3\text{I}$  gaseoso puro, las presiones de trabajo estuvieron comprendidas entre 10 y 80 Torr. Así mismo se fotolizaron mezclas de  $\text{CH}_3\text{I}$  y Argon en diferentes proporciones que oscilaron entre el 10%

y el 50% de contenido en  $\text{CH}_3\text{I}$ . En todos los casos se obtuvo emisión láser debida a la transición electrónica del átomo de iodo



La detección de la emisión láser se realizó mediante los detectores de infrarrojo, D 1, y , D 2, (figura 13) de antimonio de indio descritos en el apartado 4.5.3. . La emisión láser consiste de un único pulso aproximadamente de 2  $\mu\text{s}$  de duración y de gran intensidad que aparece antes de que el destello de la lámpara alcance su máxima intensidad. La figura 12 muestra las emisiones, destello y pulso láser, detectadas por una fotocélula y el detector de infrarrojo, respectivamente, en uno de los experimentos que se llevaron a cabo. El pulso láser detectado reproduce exactamente el que se reseña en la bibliografía (143).



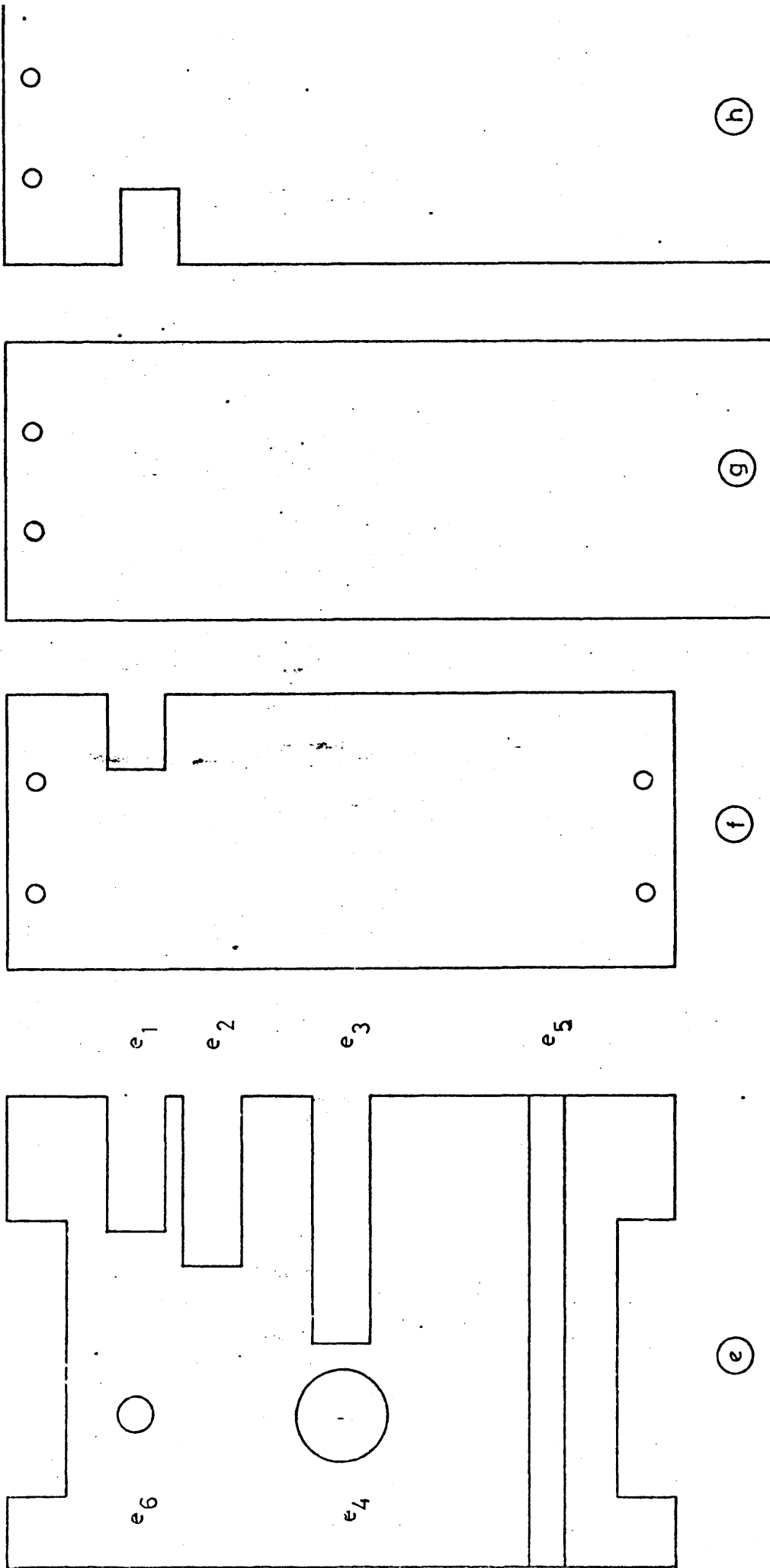
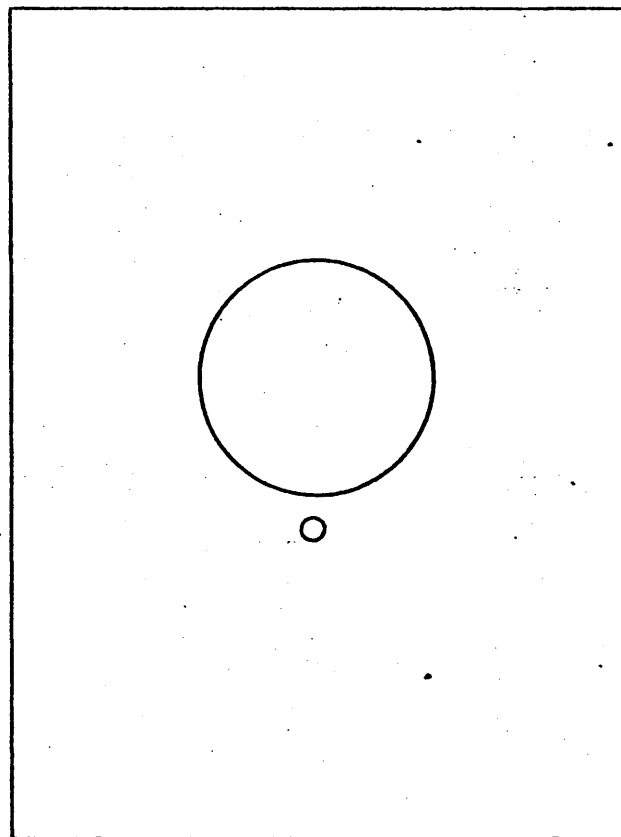
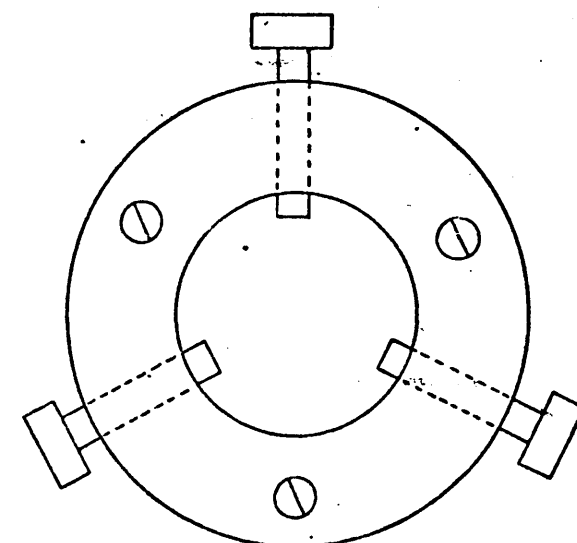
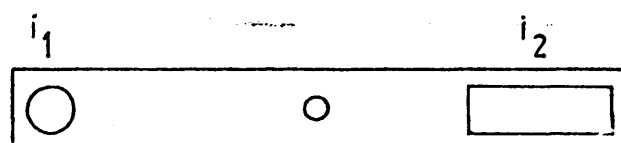


Figura 16.- (continuación) e) base: e<sub>1</sub>) y e<sub>2</sub>) encastrados mandos finos vertical y horizontal, e<sub>3</sub>) encastre pieza de apoyo, e<sub>4</sub>) orificio del muelle de fijación, e<sub>5</sub>) acanaladura, e<sub>6</sub>) alojamiento rótula; f) pieza superior con encastre mando grueso vertical; g) y h) piezas laterales con encastre mando grueso horizontal.

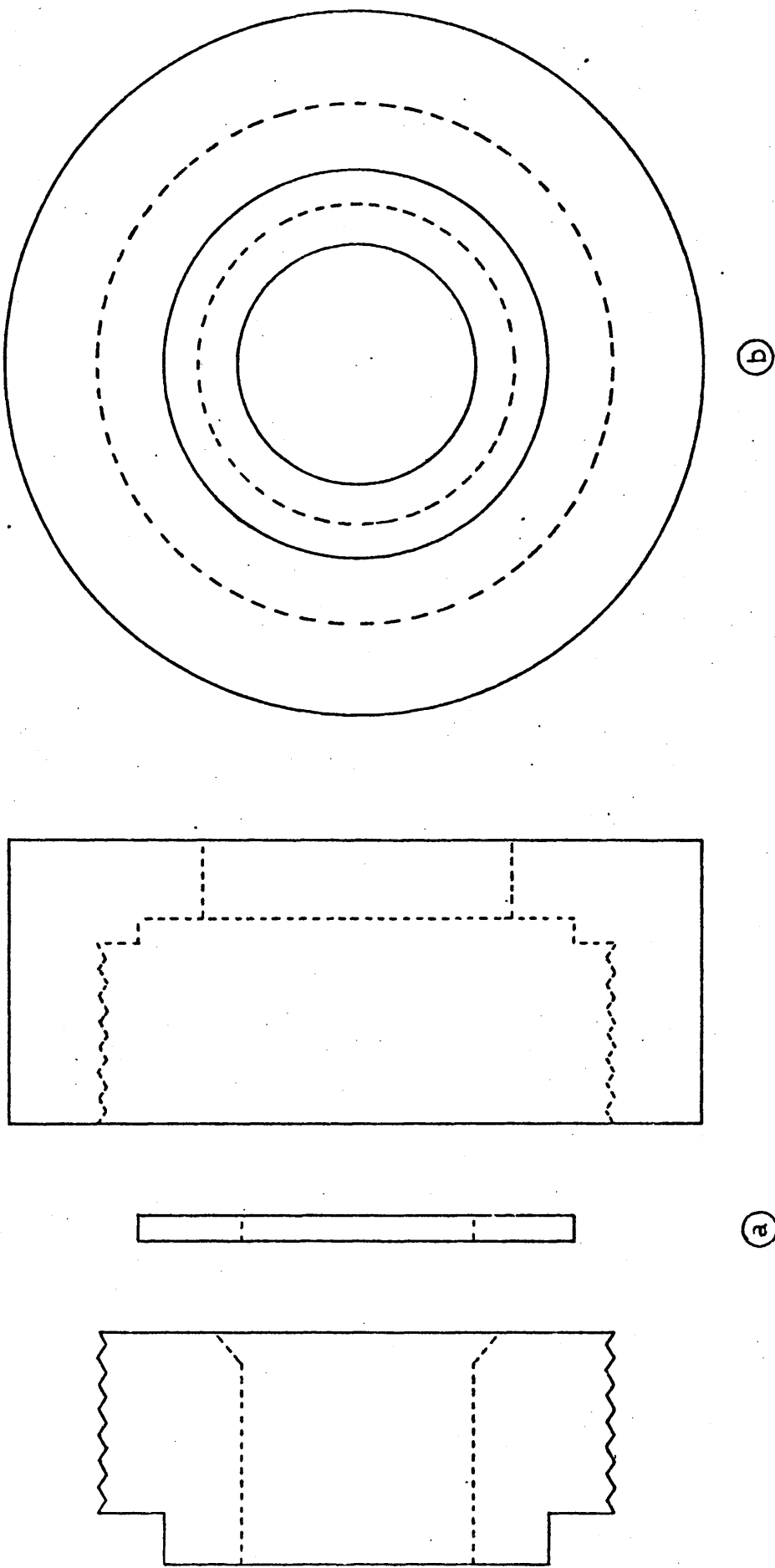


i



j

Figura 16.- (continuación) i) vistas frontal y alzada de la puerta:  $i_1$  e  $i_2$ ) alojamientos rótulas; j) pieza de fijación de los espejos.



ESCALA 2:1

Figura 17.- Lámpara de destello concéntrica: electrodos.

## **V. CONCLUSIONES**



## V. CONCLUSIONES

1. Los resultados obtenidos en los cálculos de orbitales moleculares y de los diagramas de correlación construídos sobre la suposición de la conservación del momento angular electrónico individual demuestran que la fotodescomposición desde el primer estado singlete excitado de los diazocompuestos alifáticos es un proceso permitido en el que se conserva el plano de la molécula a lo largo del camino de reacción.
2. El estudio realizado, mediante la teoría RRKM, de los procesos unimoleculares que experimentan las especies excitadas vibracionalmente a que dan lugar los diazocompuestos alifáticos tras su fotodescomposición, demuestra que el proceso es independiente de la naturaleza de la cadena alquímica sustituyente y por consiguiente, característico del grupo funcional diazo.
3. La partición de la energía en la fotólisis de los diazocompuestos alifáticos cuando son excitados a su primer estado singlete no es de naturaleza estadística.
4. La fotodescomposición de los diazirinocompuestos alifáticos cuando son excitados a su primer estado singlete tiene lugar, preferentemente, desde el estado electrónico fundamental alcanzado por conversión interna.

5. Este proceso es permitido, manteniéndose el plano definido por el ciclo de tres átomos a lo largo del camino de reacción.
6. La aplicación de la teoría RRKM a los procesos unimoleculares que experimentan las especies excitadas vibracionalmente a que dan lugar los diazirinocompuestos alifáticos tras su fotodescomposición demuestra que la naturaleza de las cadenas alquílicas sustituyentes ejerce una notable influencia sobre la partición de la energía, siendo alguna etapa del proceso fotodisociativo función de factores estadísticos.
7. Tanto los diazo como los diazirinocompuestos alifáticos originan, en su fotodescomposición, especies con el suficiente exceso de energía vibracional como para provocar nuevos procesos de descomposición unimoleculares en los que se formen productos con una inicial inversión de poblaciones. El sistema aquí construido es adecuado para el estudio de la posible emisión laser.

## **VI. APENDICES**

# APENDICE I

## Frecuencias de colisión (126)

Las frecuencias de colisión,  $\omega$ , se han calculado mediante la ecuación cinética, válida en fase gaseosa

$$\omega_{AB} = \left[ \frac{S_A + S_B}{2} \right]^2 \left[ \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right]^{1/2} (8\pi kT)^{1/2} N_B$$

en donde S es el diámetro efectivo de colisión, M, la masa molecular y  $N_B$  la concentración de moléculas de la especie B. Los valores de S se estiman de los diámetros de las esferas rígidas de Lennard-Jones,  $\sigma$ , a través de la ecuación

$$S = \sigma \left[ \Omega^{2,2} (kT/\epsilon) \right]^{1/2}$$

Los valores de  $\Omega^{2,2}$ , integral de colisión, se calculan a partir de las tablas de Hirschfelder et al.

## APENDICE II

### Cálculo de la energía promedio absorbida (29)

La energía total disponible para la partición es la suma de la energía absorbida por el reactante, su energía térmica y la exortemicidad de la reacción a OK. Se despreciará siempre la contribución térmica. La distribución de energías absorbidas por cada substrato se calculará teniendo en cuenta el espectro de absorción electrónico y la salida de la lámpara en la forma siguiente: el cociente entre la intensidad de luz absorbida,  $I_{ab}$ , y la incidente,  $I_o$ , viene dado en función de la absorbancia en la forma indicada, en donde la aproximación es válida en aquellos casos en los que  $A < 0.1$ . Si se cumple la

$$I_{ab}/I_o = 1 - 10^{-A} \approx 2.303 A$$

ley de Beer, la absorbancia es proporcional a la concentración de sustrato. Por lo tanto, el cociente  $(I_{ab}/I_o)_{\lambda_1} / (I_{ab}/I_o)_{\lambda_2}$ , en donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son dos longitudes de onda diferentes, será independiente de la concentración. Esta relación, para las longitudes de onda de interés, se obtiene de los espectros de absorción electrónicos de los substratos. La intensidad relativa de luz incidente,  $I_o$ , se obtiene de los datos propios de la lámpara utilizada en los experimentos de fotólisis. Por otra parte el número de moléculas con energía igual a la del fotón

absorbido,  $n(E)$ , será proporcional a la intensidad absorbida  $I_{ab}$  a la correspondiente longitud de onda. Por último, la energía promedio absorbida por el substrato se calcula de acuerdo con la expresión

$$\bar{E} = \frac{\sum_i E_i n(E_i)}{\sum_i n(E_i)}$$

### APENDICE III

#### Función de partición de un sistema de rotores clásicos (68)

Para un sistema de rotores la función de partición viene definida por

$$Q_r = \sum_{E_r=0}^{\infty} g_i \exp(-E_i/kT)$$

Suponiendo un comportamiento clásico (lo cual es correcto para rotores excitados) podemos sustituir el sumatorio por la integral y definir una función continua densidad de estados,  $N(E_r)$ , de tal manera que la función de partición tome la forma

$$Q_r = \int_{E_r=0}^{\infty} N(E_r) \exp(-E_r/kT) dE_r$$

La función densidad de estados se obtiene mediante derivación, con respecto a la energía, de la función suma de estados. Esta última viene dada, para un sistema de  $P$  rotores independientes y libres por la ecuación

$$\sum_{E_r=0}^{\infty} P(E_r) = \frac{E_r^{1/2r}}{r(1+1/2r)} \prod_{i=1}^P \left[ \left( \frac{8\pi^2 I_i}{h^2} \right)^{1/2d_i} r(1/2d_i) \right]$$

en donde  $r = \sum_{i=1}^P d_i$ , siendo  $d_i$  la degeneración del rotor  $i$ -ésimo. Así pues, teniendo en cuenta

$$N(E_r) = \frac{d}{dE_r} \left( \sum_{E_r=0}^{\infty} P(E_r) \right)$$

y sustituyendo en la función subintegrando e integrando se obtiene, para  $Q_r$  la siguiente expresión:

$$Q_r = \prod_{i=1}^p \left[ \left( \frac{8\pi^2 I_i kT}{n^2 h^2} \right)^{1/2d_i} \Gamma(1/2d_i) \right]$$

en la que se ha introducido el número de simetría,  $n$ .  $I_i$  es el llamado momento de inercia reducido.



#### APENDICE IV

##### Cálculo del momento reducido de inercia (14.1)

Cuando existen rotaciones internas en la molécula con siderada es necesario realizar una serie de transformaciones sobre la matriz de energía cinética rotacional para lograr la separación de las rotaciones externas del conjunto de la molé cula y las rotaciones internas. El modelo mecánico con el que se trabaja para abordar el problema es uno en el que se supone constituida la molécula por una parte rígida con uno o varios subgrupos que giran adicionados a ella. Se impone la con dición de que tales subgrupos sean simétricos con respecto a su eje de rotación interno que debe coincidir con el enlace.

Se puede demostrar que la diagonal de la matriz de energía cinética rotacional referida a los ejes principales de inercia de la molécula está constituida por los tres momentos principales de inercia de la molécula y por otros elementos, denominados momentos de inercia reducidos, que son los momentos de inercia de los diferentes subgrupos referidos a los ejes principales de inercia de la molécula. La relación que existe entre estos ( $I_j$ ) y los referidos a sus respectivos ejes de rotación interna ( $A_j$ ) queda puesta de manifiesto mediante la expresión

$$I_j = A_j \left[ 1 - A_j \sum_{i=1}^3 (\alpha_j^i)^2 / I_i \right]$$

en donde  $I_i$  es el momento de inercia del conjunto de la molécula alrededor del eje principal  $i$ -ésimo y  $\alpha_j^i$  es el coseno del ángulo formado entre el eje principal  $i$ -ésimo y el eje de rotación interna del subgrupo  $j$ -ésimo.

# APENDICE V

## Aproximación clásica al cálculo de la variación de la entropía rotacional

Para una molécula no lineal, la función de partición de rotación se puede tomar con suficiente precisión como

$$Q_r = \pi^{1/2} (8\pi^2 kT/\sigma^2 h^2)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}$$

por lo que la contribución rotacional clásica a la entropía total del sistema vendrá dada por la expresión siguiente,

$$S_r = R \ln(\pi^{1/2} (8\pi^2 kT/\sigma^2 h^2)^{3/2}) + R \ln T^{3/2} + \\ + R \ln(I_A I_B I_C)^{1/2} + \frac{3}{2} R$$

La variación de la entropía rotacional que se experimenta en el transcurso del proceso por el que una molécula excitada se transforma en complejo activado, se podrá expresar como

$$(\Delta S_r)_T = \frac{1}{2} R \ln((I_A I_B I_C)^+ / (I_A I_B I_C)^*)$$

de la que se deduce como muy buena aproximación la ecuación siguiente

$$(\Delta S_r)_T = \frac{1}{2} R \ln(1 + \Delta I_A / I_A + \Delta I_B / I_B + \Delta I_C / I_C)$$

en donde  $I_i$  representa la variación experimentada por el momento de inercia principal  $i$ -ésimo cuando la molécula excitada se transforma en complejo activado.

Si cada uno de los tres momentos de inercia sufren una variación relativa del 100%  $(\Delta S_r)_T = 1.4$  cal/grado mol, mientras que si la variación relativa ha sido del 25% en cada uno de ellos,  $(\Delta S_r)_T = 0.56$  cal/grado mol, por lo que se concluye que la aproximación hecha en el cálculo de la entropía de activación para un camino dado de reacción, apartado 3.3. 1.2., en la que se admite que  $(\Delta S_r)_T = 0$  es una suposición razonable.

## VII. BIBLIOGRAFIA

B I B L I O G R A F I A

- (1) Herzberg, G. y Shoosmith, J.: Nature, (London), 183, 1801 (1959)
- (2) Herzberg, G.: Proc. Roy. Soc., A262, 291 (1961)
- (3) Herzberg, G. y Johns, J.W.C.: ibid, A295, 107 (1966)
- (4) Herzberg, G. y Johns, J.W.C.: J. Chem. Phys., 54, 2276 (1971)
- (5) Frey, H.M. y Kistiakowsky, G.B.: J. Am. Chem. Soc., 70, 6373 (1957)
- (6) Frey, H.M.: J. Chem. Soc., 2293 (1962)
- (7) Setzer, D.W. y Rabinovitch, B.S.: Can. J. Chem., 40, 1425 (1962)
- (8) Shevlin, P.B. y Wolf, A.P.: J. Am. Chem. Soc., 88, 4735 (1966)
- (9) Braun, W., Bass, A.M. y Pilling, M.: J. Chem. Phys., 52, 513 (1970)
- (10) Bell, J.A.: J. Phys. Chem., 75, 1537 (1971)
- (11) Figuera, J.M., Fernández, E. y Avila, M.J.: J. Phys. Chem., 78, 1348 (1974)
- (12) Kirmse, W.: "Carbene Chemistry", Academic Press, New York (1964)
- (13) Harrison, J.F. y Allen, L.C.: J. Am. Chem. Soc., 91, 807 (1969)
- (14) Bender, C.F. y Shaefer, H.F. III: J. Am. Chem. Soc., 92, 4984 (1970)
- (15) Bender, C.F., Shaefer, H.F. III, Franceschetti, D.R. y Allen, L.C.: J. Am. Chem. Soc., 94, 6888 (1972)
- (16) Wasserman, E., Kuck, V.J., Hutton, R.S. y Yager, W.A.: J. Am. Chem. Soc., 92, 7491 (1970)
- (17) Wasserman, E., Kuck, V.J., Hutton, R.S., Anderson, E.D. y Yager, W.A.: J. Chem. Phys., 54, 4120 (1971)

- (18) Paulsen, S.R.: Angew. Chemie, 72, 781 (1960)
- (19) Schmitz, E. y Ohme, R.: Tetrahedron Letters, 612 (1961)
- (20) Menéndez, V., Figuera, J.M.: Chem. Phys. Letters, 18, 426 (1973)
- (21) Martín, M., Menéndez, V. y Figuera, J.M.: Chem. Phys. Letters, 27, 292 (1974)
- (22) Altmann, J.A., Csizmadia, I.G. y Yates, K.: J. Am. Chem. Soc., 96, 4196 (1974)
- (23) Hoffmann, R.: Tetrahedron, 22, 539 (1966)
- (24) Merer, A.J.: Can. J. Phys., 42, 1242 (1964)
- (25) Brinton, R.K. y Volmann, D.H.: Chem. Phys., 19, 1394 (1951)
- (26) Kirkbride, F.W. y Norrish, R.G.W.: J. Chem. Soc., 119 (1933)
- (27) Adamson, D.W. y Kenner, J.: J. Chem. Soc., 1551 (1937)
- (28) Bradley, J.N., Cowell, G.W. y Ledwith, A.: J. Chem. Soc., 353 (1964)
- (29) Avila, M.J.: Tesis Doctoral, Madrid (1975)
- (30) Graham, W.H.: J. Am. Chem. Soc., 84, 1063 (1962)
- (31) Schmitz, E. y Ohme, R.: Tetrahedron Letters, 612 (1961)
- (32) Schmitz, E. y Ohme, R.: Chem. Ber., 95, 795 (1962)
- (33) Pierce, L. y Dobyns, Sr.V.: J. Am. Chem. Soc., 84, 2651 (1962)
- (34) Merritt, J.A.: Can. J. Phys., 40, 1683 (1962)
- (35) Robertson, L.C. y Merritt, J.A.: J. Mol. Spectr., 19, 372 (1966)
- (36) Lau, A.: Spectrochim. Acta, 20, 97 (1964)
- (37) Wollrab, J.E., Sharpen, L.H., Ames, D.P. y Merritt, J. A.: J. Chem. Phys., 49, 2405 (1968)
- (38) Lau, R. Von, Schmitz, E. y Ohme, R.: Z. Physik. Chem. (Leipzig), 223, 417 (1963)

- (39) Robertson, L.C. y Merritt, J.A.: J. Chem. Phys., 56, 2919 (1972)
- (40) Lombardi, J.R., Klemperer, W., Robin, A.B., Basch, H. y Knebler, N.A.: J. Chem. Phys., 51, 33 (1969)
- (41) Frey, H.M. y Stevens, I.D.R.: J. Chem. Soc., 1700 (1965)
- (42) Frey, H.M. y Stevens, I.D.R.: J. Chem. Soc., 3101 (1965)
- (43) Hepburn, P.H., Hollas, J.M. y Thakur, S.N.: J. Mol. Spectr., 54, 483 (1975)
- (44) Figuera, J.M., Pérez, J.M. y Tobar, A.: resultados no publicados
- (45) Bene, J. Del y Jaffé, H.H.: J. Chem. Phys., 48, 1807 (1968)
- (46) *ibid*, 48, 4050 (1968)
- (47) *ibid*, 49, 1221 (1968)
- (48) Martín, M., Menéndez, V. y Figuera, J.: Rev. Roum. Chim. in press
- (49) Woodward, R.B. y Hoofmann, R.: "The conservation of Orbital Symmetry" (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1970)
- (50) Silver, D.M.: J. Am. Chem. Soc., 96, 5959 (1974)
- (51) O'Neil, S.V., Shaefer III, H.F. y Bender, C.F.: J. Chem. Phys., 55, 162 (1971)
- (52) Yan Chu, S., Sin, A.K.Q. y Hayes, E.F.: J. Am. Chem. Soc., 94, 2969 (1972)
- (53) Orchin, M. y Jaffé, H.H.: "The Importance of Antibonding Orbitals" (Houghton Mifflin Co., Boston, 1967), pág. 31
- (54) Jortner, J., Rice, S.A. y Hochstrasser, R.M.: Ad. Photochem., 7, 149 (1969)
- (55) Carballol, R., Carbó, R. y Martín, M.: Chem. Phys. Letters., 28, 422 (1974)
- (56) Figuera, J.M. y Tobar, A.: resultados no publicados



- (57) Snyder, J.P.: Tetrahedron Letters, 42, 4347 (1972)
- (59) Rabinovitch, B.S. y Setser, D.W.: Adv. Photochemistry, 3, 1 (1964)
- (60) Slater, N.B.: "Theory of Unimolecular Reactions", (Methuen and Company) London (1959)
- (61) Bunker, D.L.: J. Chem. Phys., 40, 1946 (1964)
- (62) Rynbrandt, J.D. y Rabinovitch, B.S.: J. Chem. Phys., 54, 2275 (1971)
- (63) Marcus, R.A.: J. Chem. Phys., 20, 359 (1952)
- (64) Wieder, G.M. y Marcus, R.A.: *ibid*, 37, 1835 (1962)
- (65) Glasstone, S. ., Laidler, K. . y Eyring, H. .: "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill, New York (1941), pág. 184
- (66) Marcus, R.A.: J. Chem. Phys., 43, 2658 (1965)
- (67) *ibid*, 52, 1018 (1970)
- (68) Robinson, P.J. y Holbrook, K.A.: "Unimolecular Reactions" Wiley, London (1972)
- (69) Rosenstock, H.M., Wallenstein, M.B., Wahrhaftig, A.L. y Eyring, H.: Proc. Nat. Acad. Scin. U.S., 38, 667 (1952)
- (70) Spicer, D.L. y Rabinovitch, B.S.: Ann. Rev. Phys. Chem., 21, 349 (1970)
- (71) Butler, J.N. y Kistiakowsky, G.B.: J. Am. Chem. Soc., 82, 759 (1960)
- (72) Rabinovitch, B.S., Kubin, R.F. y Harrington, R.E.: J. Chem. Phys., 38, 405 (1963)
- (73) Rodgers, A.S.: J. Phys. Chem., 72, 3400, 3407 (1968)
- (74) Rynbrandt, J.D. y Rabinovitch, B.S.: J. Phys. Chem., 74, 4175 (1970)
- (75) Rynbrandt, J.D. y Rabinovitch, B.S.: J. Chem. Phys., 54, 2275 (1971)
- (76) Robinson, P.J. y Holbrook, K.A.: "Unimolecular Reactions" Wiley, London, pág. 104

- (77) Laidler, K.J.: "Chemical Kinetics", McGraw-Hill, New York, 2nd ed. 1965. Chap 3
- (78) Laidler, K.J.: "Theories of Chemical Reactions Rates", McGraw-Hill, New York, 1969, Chap 3
- (79) Bishop, D.M. y Laidler, K.J.: J. Chem. Phys., 42, 1688 (1965)
- (80) Laidler, K.J. y Polanyi, J.C.: Progr. Reac. Kinetics, 3, 1 (1965)
- (81) Morris, B. y Present, R.D.: J. Chem. Phys., 51, 4862 (1969)
- (82) Present, R.D.: J. Chem. Phys., 31, 747 (1959)
- (83) Shuler, K.E.: J. Chem. Phys., 31, 1375 (1959)
- (84) Moloney, K.M.: J. Phys. Chem., 74, 4177 (1970)
- (85) Bunker, D.C. y Pettengill, M.: J. Chem. Phys., 48, 772 (1968)
- (86) Rice, O.K.: J. Phys. Chem., 65, 1588 (1961)
- (87) Bunker, D.C.: J. Chem. Phys., 36, 1466 (1962)
- (88) *ibid*, 38, 1959 (1963)
- (89) Forst, W. y Laurent, P. St.: Can. J. Chem., 45, 3169 (1967)
- (90) Robinson, P.J. y Holbrook, K.A.: "Unimolecular Reactions" Wiley, London (1972) pág. 114
- (91) Whitten, G.Z., Rabinovitch, B.S.: J. Chem. Phys., 38, 2466 (1963)
- (92) Schlag, E.W., Saudsmark, A.A. y Valence, W.G.: J. Phys. Chem., 69, 1431 (1965)
- (93) Tolman, R.C.: "Foundations of Statistical Mechanics", Oxford University Press (1938) pág. 492
- (94) Vestal, M., Wahrhefting, A.L. y Johnston, W.H.: J. Chem. Phys., 37, 1276 (1962)
- (95) Marcus, R.A. y Rice, O.K.: J. Phys. and Colloid Chem., 55, 894 (1951)

- (96) Elliot, C.S. y Frey, H.M.: Trans. Faraday Soc., 62, 895 (1966)
- (97) Frey, H.M. y Pope, B.M.: Trans. Faraday Soc., 65, 441 (1968)
- (98) Rabinovitch, B.S. y Diesen, R.W.: J. Chem. Phys., 30, 735 (1959)
- (99) Rabinovitch, B.S. y Current, J.M.: J. Chem. Phys., 35, 2250 (1961)
- (100) Whitten, G.Z.: Ph. D. Thesis, University of Washington (1965)
- (101) Tardy, D.C., Rabinovitch, B.S. y Whitten, G.Z.: J. Chem. Phys., 48, 1427 (1968)
- (102) Schlag, E.W. y Laudsmark, R.A.: J. Chem. Phys., 37, 168 (1962)
- (103) Tou, J.C. y Wahrheftig, A.L.: J. Phys. Chem., 72, 3034 (1968)
- (104) Tou, J.C., Hills, L.P. y Wahrheftig, A.L.: J. Chem. Phys., 45, 2129 (1966)
- (105) Forst, W. y Prásil, Z.: J. Chem. Phys., 51, 3006 (1969)
- (106) Whitten, G.Z. y Rabinovitch, B.S.: J. Chem. Phys., 41, 1883 (1964)
- (107) Robinson, P.J. y Holbrook, K.A.: "Unimolecular Reactions" Wiley, London (1972) pág. 76
- (108) Benson, S.W.: Adv. Photochemistry, 2, 1 (1964)
- (109) Setser, D.W.: J. Phys. Chem., 70, 826 (1966)
- (110) Maloney, K.M. y Rabinovitch, B.S.: J. Phys. Chem., 73, 1652 (1969)
- (111) Dorer, F.H., Brown, J.Do. y Rees, R.: J. Phys. Chem., 75, 1640 (1970)
- (112) Kibby, C.L. y Kistiakowsky, G.B.: J. Phys. Chem., 70, 126 (1966)
- (113) Benson, S.W. y Hauger, G.R.: J. Phys. Chem., 71, 1735 (1967)

- (114) Figuera, J.M., Pérez, J.M. y Wolf, A.P.: J.C.S. Faraday I, 1905 (1975)
- (115) Figuera, J.M., Fernández, E. y Avila, M.J.: J. Phys. Chem., 78, 1343 (1974)
- (116) Trenwith, A.B.: Trans. Faraday Soc., 66, 2805 (1970)
- (117) Kistiakowsky, G.B. y Saunders, B.B.: J. Phys. Chem., 77, 427 (1973)
- (118) Frey, H.M. y Stevens, I.D.R.: J. Chem. Soc., 1700 (1965)
- (119) Frey, H.M. y Stevens, I.D.R.: J. Chem. Soc., 3514 (1963)
- (120) Simons, J.W., Rabinovitch, B.S. y Dover, F.M.: J. Phys. Chem., 70, 1076 (1966)
- (121) Chappell, G.A. y Shaw, H.: J. Phys. Chem., 72, 4672 (1968)
- (122) Frey, H.M. y Stevens, I.D.R.: J. Am. Chem. Soc., 84, 2647 (1962)
- (123) Frey, H.M. y Stevens, I.D.R.: J. Chem. Soc., 3101 (1965)
- (124) Flowers, M.C. y Frey, H.M.: J. Chem. Soc., 3953 (1959)
- (125) Sverdlov, L.M. y Krainov, E.P.: Optika i Spektroskopiya, 7, 460 (1959)
- (126) Hirschfelder, J.O., Curtis, C.F. y Bird, R.B.: "Molecular Theory of Gases and Liquids", Wiley, New York (1954), pág. 1110
- (127) Chan, S.C., Bryant, J.T., Spicer, L.D. y Rabinovitch, B.S.: J. Phys. Chem., 74, 2058 (1970)
- (128) Chesick, J.P.: J. Am. Chem. Soc., 82, 3277 (1960)
- (129a) Herzberg, G.: "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. Van Nostrand Comp. New York, 1945, pág. 326
- (129b) Herzberg, G.: ibid, pág. 521
- (130) Martín, M., Menéndez, V. y Figuera, J.M.: Rev. Roum. Chim., en prensa

- (131) Benson, S.W. y O'Neal, H.E.: "Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions", N.B.S.; U.S. Department of Commerce
- (132) Frey, H.M.: Adv. in Photochem., 225 (1966)
- (133) Frey, H.M.: Chem. Com., 250 (1965)
- (134) Menéndez, V. y Figuera, J.M.: Chem. Phys. Letters, 18, 426 (1973)
- (135) Rowland, F.S., Lee, P.S., Montagne, D.C. y Russell, R.L.: Discussions Faraday Soc., 53, 111 (1972)
- (136) Heller, E. y Rice, S.A.: J. Chem. Phys., 61, 936 (1974)
- (137) Kay, K.G. y Rice, S.A.: ibid, 57, 3041 (1972)
- (138) Einstein, A.: "On the Quantum Theory of Radiation", Phys. Z., 18, 6 (Marzo 1917), pág. 121
- (139) Karlov, N.V., Karpov, N.A., Petrov, Yu.N., Prokhorov, A.M. y Stelmakh, O.M.: JETP Letters (English Transl.) 14, 140 (1971)
- (140) Basov, N.G., Markin, E.P., Oraevskii, A.N., Pankratov, R.V. y Stachkov, A.N.: JETP Letters (English Transl.) 14, 165 (1971)
- (141) Lyman, J.L. y Jensen, R.J.: Chem. Phys. Letters, 13, 421 (1972)
- (142) Beesley, M.J.: "Lasers and their applications", Taylor and Francis LTD, London, 1972
- (143) Kasper, J.V.V.: Tesis doctoral, Universidad de California, Berkely (1965)
- (144) Pitzer, K.S.: "Quantum Chemistry", Prentice-Hall, New York, 1954, pág. 492